

ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. v. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 27. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 332. BANDES 4 HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 26. November 1908.)

Inhalt.

	Seite
1. Hans Georg Möller. Elektrolytische Vorgänge an der Elektrodenoberfläche. Überspannung und Elektrokapillarität .	665
2. G. Berndt. Über Hysteresis bei einigen Eisenverbindungen	712
3. Robert Fürstenau. Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase und seine Abhängigkeit von der Temperatur	735
4. E. Goldstein. Über Erzeugung von Linienspektren . . .	773
5. Eduard Riecke. Über die Bewegung der α -Ionen . . .	797
6. Heinrich Eger. Untersuchungen über das Durchströmen von Gasen durch Kapillaren bei niederen Drucken . . .	819
7. H. Gerdien und R. Holm. Das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium . . .	844
8. Emil Podszus. Thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten .	859
9. G. Athanasiadis. Wirkung der Röntgenstrahlung auf den elektrischen Widerstand des Selens . . .	890
10. Philipp Frank. Das Relativitätsprinzip der Mechanik und die Gleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern . . .	897
11. Sem Saeland. Nachschrift über die sogenannte Metallstrahlung . . .	903

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleieherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

■■■■■■■■■■■■■■■ **Gesucht** ■■■■■■■■■■■■■■■■

Poggendorff's Annalen der Physik 1830—1860; auch einzelne Bände.
Gef. Angebote an Quandt & Händel, Verlagsbuchhdlg., Leipzig.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller, Bonn

Fabrik und Lager chem. Apparate und Utensilien.

Spezialitäten:

Elektrische Röhren (Röntgen-, Braunsche-, Tesla-, Spektral-Röhren).
Quecksilberluftpumpen, einfache und automatisch wirkende, nach Boltwood, Geissler, Gaede, Jaumann, Kaufmann, Schou, Sprengel, Schuller, Töpler-Hagen u. a.
Gas-Untersuchungs-Apparate nach Bunsen, Bunte, Fischer, Hempel, Lunge, Orsat, Pettersson u. a.
Normal-Thermometer, Aräometer, Maßanalytische Geräte.

Kataloge auf Verlangen.

Seite

665

712

735

773

797

819

844

859

890

897

903

en
en
ase

in
zu

e.
g.

bu
Lä
Ko
wo
Pro
in
dad
Po
ble
kap

rw
ne
dy
au
El
lär
sch
Ph
Be
Ka
lei

ist

auc
vor
der

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 27.

1. *Elektrolytische Vorgänge an der Elektrodenoberfläche. Überspannung und Elektrokapillarität; von Hans Georg Möller.*

Inhalt: I. Ableitung der vollständigen Vorstellungen. 1. Beschreibung des Entwicklungsganges einer Wasserstoffblase. 2. Ausfüllen der Lücken in unserer Vorstellung. 3. Aufsuchen von Irreversibilitäten und Konstruktion von Erklärungsvorschlägen. 4. Durchprüfung der gewonnenen Erklärungsvorschläge. — II. Mathematische Formulierung des Problems. A. Die mathematischen Bedingungen für das Gleichgewicht in der Schicht. 1. Allgemeine Formeln, Gang der Rechnung. 2. Über das Anziehungsgesetz von Molekularkräften. 3. Berechnung der einzelnen Potentiale. 4. Ausführung der Variation. B. Anwendung auf das Problem der Überspannung. C. Anwendung auf das Problem der Elektrokapillarität. — III. Zusammenstellung der Messungen.

Van der Waals und Bakker lehren uns, an der Grenze zweier Phasen eine kontinuierliche Übergangsschicht anzunehmen; sie benutzen diese Annahme zum Aufbau ihrer thermodynamischen Theorie der Kapillarität. Daß ihre Anschauungen auch für die Erkenntnis der elektrolytischen Vorgänge an der Elektrodenoberfläche fruchtbar sind, habe ich in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ dargestellt. Überträgt man die Anschauungen der beiden Forscher auf die Grenze der zwei Phasen Elektrode/Elektrolyt, so lassen sich theoretisch eine Reihe von Beziehungen zwischen der Überspannung und den Kapillarspannungen der Elektrode und des Elektrolyten ableiten, die durch die Erfahrung gut bestätigt werden.

Die vollständige mathematische Behandlung des Problems ist allerdings allein mit Hilfe der van der Waals-Bakker-

1) H. G. Möller, Ann. d. Phys. 25. p. 725. 1908. Hier findet sich auch eine Literaturübersicht und namentlich das Verzeichnis der Arbeiten von van der Waals und Bakker: Zur thermodynamischen Theorie der Kapillarität.

schen Vorstellungen noch nicht möglich. Man muß hierzu noch die Kräfte kennen, die vom elektrischen Potentialsprung an der Elektrode herrühren.

Wie diese fehlende Kenntnis aus den Beobachtungen über Elektrokapillarität abgeleitet wird und wie aus den nunmehr vollständigen Vorstellungen die Differentialgleichungen sowohl zur Lösung des Problems der Überspannung als auch der Elektrokapillarität abzuleiten und zu integrieren sind, darüber soll in vorliegender Mitteilung berichtet werden.

I. Ableitung der vollständigen Vorstellungen.

Um eine Ableitung, nicht nur eine Beschreibung der „vollständigen Vorstellungen“ zu geben, und um gleichzeitig die Beziehungen zu früheren Erklärungsvorschlägen herzustellen, möchte ich auch bei der Darstellung dem Gedankengang folgen, der mich, zunächst vom Problem der Überspannung allein ausgehend, auf die neuen Vorstellungen führte.

Das Charakteristische an einer unter Überspannung verlaufenden Elektrolyse ist ihre Irreversibilität. Diese Irreversibilität und damit die Überspannung erklären, heißt, sie auf irreversible Prozesse von bekanntem Mechanismus zurückzuführen, z. B. auf Reibung, Wärmeleitung, träge verlaufende Reaktionen usw. Die Aufgabe besteht demnach darin, innerhalb des verwickelten Vorganges der Elektrolyse irreversible Prozesse aufzusuchen, ihren Einfluß auf die Erhöhung des Zersetzungspotentials zu ermitteln und durch das Experiment zu prüfen.

Meist zeigen dem Physiker zur Lösung eines solchen Problems allgemeine Grundgleichungen den Weg. Die hier in Frage kommenden Grundgleichungen wären einmal die Helmholtzsche Gleichung als Folgerung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik und dann namentlich die Nernstsche Gleichung. Beide *müssen* hier versagen, da es sich um irreversible Prozesse handelt. Das bedeutet eine wesentliche Erschwerung der Aufgabe.

Es bleibt also nur übrig, die Entwicklungsstufen einer elektrolytisch abgeschiedenen Gasblase systematisch auf Irreversibilitäten durchzuprüfen. Diese allerdings etwas breit an-

gelegte Arbeitsweise muß mit Sicherheit die Theorie der Überspannung liefern, und zwar die vollständige, insofern man nur die Entwicklungsgeschichte einer Blase lückenlos verfolgt. Leider sind aber unsere Kenntnisse von der Entwicklungsgeschichte einer Blase keineswegs lückenlos. Eine Vorarbeit, die Herstellung der „vollständigen Vorstellungen“, ist nötig.

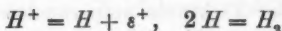
1. Beschreibung des Entwicklungsvorganges einer Wasserstoffblase.

a) Die Ionen wandern an die Elektrode heran; sie werden getrieben von der elektrischen Kraft, gehemmt von der Reibung und eventuell von der rücktreibenden Kraft eines Konzentrationsgefälles.

b) Die Ionen werden entladen. Der Vorgang kann sich nach der Gleichung



oder auch in zwei Stufen nach den Gleichungen



abspielen. Nur von den Ionenreaktionen ist sicher rascher und somit reversibler Verlauf anzunehmen.

c) Die reversible Entladung zu Wasserstoff unter Atmosphärendruck erfordert eine Spannung von 0 Volt gegen die Wasserstoffelektrode gemessen. Am Quecksilber, dem Prototyp einer Elektrode mit Überspannung, erhält man Blasenbildung erst bei 0,78 Volt gegen die Wasserstoffelektrode gemessen. In die Entladungsreaktion selbst die Irreversibilität zu verlegen, ist ausgeschlossen; Ionenreaktionen verlaufen erfahrungsgemäß alle rasch. Der entladene Wasserstoff muß¹⁾ also unter viel höherem Druck wie dem Atmosphärendruck stehen. Er muß, bevor er sich als Blase entwickelt, einen Zwischenzustand annehmen.

1) Von der Existenz eines Zwischenzustandes erhält man durch eine Folgerung aus der Beobachtung der Überspannung Kenntnis. Die Einführung eines Zwischenzustandes ist keine Annahme. Eine Annahme wird erst daraus, wenn man etwas ohne Beweis über den Zwischenzustand aussagt: z. B. der entladene Wasserstoff befinde sich in dünner Schicht auf der Elektrode, in der Elektrode gelöst, unter hohem thermischen Druck, oder er sei atomistisch usw.

Über die räumliche Verteilung des Wasserstoffs in diesem Zwischenzustand und über die Kräfte, die ihn darin festhalten, ist nichts bekannt. Wahrscheinlich wird er sich als gasreiche Schicht in der Nähe der Elektrodenoberfläche aufhalten und dort unter dem Einfluß einer der Überspannung entsprechenden elektrischen Kraft stehen.

d) Über den Mechanismus des Überganges aus diesem Zwischenzustand in die Blasenform ist ebenfalls nichts bekannt. Zwei Betrachtungsweisen sind möglich, die an folgendem Bild erläutert werden sollen: Der Wasserstoff im Zwischenzustand gleicht einem Gas, das unter hohem Druck in einen Stahlzylinder eingeschlossen ist, die Bläschenbildung dem Ausströmen des komprimierten Gases. Das kann

kontinuierlich, durch kleine Undichtigkeiten des Stahlzylinders hindurch (z. B. träge Reaktion $2H = H_2$) oder ruckweise nach erfolgter Explosion des Zylinders vor sich gehen.

e) Die von der Elektrode auferlenden Gasbläschen entstehen durch ruckweise Vereinigung mikroskopischer kleiner Elementarbläschen. Man beobachtet diesen Vorgang am besten, wenn man mit dem Mikroskop zusieht, wie die kleinen Bläschen, die vom Rande der Quecksilberkuppe heraufgerollt kommen, in die große Blase auf dem Scheitel der Kuppe hereinspringen.

2. Ausfüllen der Lücken in unserer Vorstellung.

c) Beim Ausfüllen der unter c) und d) bemerkbaren Lücken beginnen wir am besten mit der Frage nach den Kräften, die den entladenen Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche festhalten. Vergleichende Messungen zwischen der Überspannung einer Elektrode und dem Randwinkel¹⁾, mit dem eine Gasblase bei der Polarisation von 0 Volt gegen Wasserstoff aufsteht (ϑ in Fig. 1), zeigten ein auffälliges Parallelgehen von Randwinkel und Überspannung. Die Überspannung wird daher wahrscheinlich durch dieselben Kräfte beeinflusst werden, wie die Kapillar-

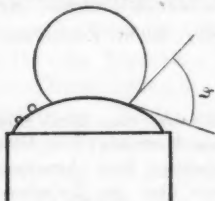


Fig. 1.

1) Vgl. p. 687 u. 710.

spannung an der Grenze Elektrode/Elektrolyt. Diese Kräfte sind nach van der Waals und Bakker die molekularen Anziehungskräfte und die thermischen Partialdrucke der einzelnen Komponenten. Sie ¹⁾ dürften auch in unserem Falle neben der elektrischen Kraft, deren Wirkungsweise noch ermittelt werden wird, die wesentliche Rolle spielen.

Die räumliche Verteilung des gelösten Wasserstoffs und des Elektrolyten wird sich so einstellen, daß die Komponenten unter der Wirkung der genannten Kräfte im Gleichgewicht sind. Voraussichtlich wird die Durchrechnung dieses Gleichgewichtszustandes eine sehr dünne wasserstoffreiche Schicht auf der Oberfläche der Elektrode ergeben.

d) Die Übertragung der Bakkerschen Anschauungen über den Siedeverzug führt auf eine Vorstellung über die Entstehung der Elementarbläschen. Die oben erwähnte Schicht ist nur bei geringen Polarisationen im stabilen Gleichgewicht. Steigert man die Polarisierung über eine bestimmte Größe (die Überspannung), wird das Gleichgewicht labil, die Schicht stürzt ein und der in ihr enthaltene Wasserstoff explodiert zu Elementarbläschen.

Für die Richtigkeit dieser Überlegung spricht die Tatsache, daß Nernst auf wesentlich anderem Wege zu fast denselben Anschauungen gelangt ist: Nernst beobachtet an einer Elektrode, die das abzuscheidende Gas löst, geringe Überspannung. Auf dieser Beobachtung baut er folgende Vorstellung auf. Für das Eintreten der Wasserstoffentwicklung ist eine bestimmte Menge Wasserstoff im Quadratzentimeter der Elektrodenoberfläche nötig. Löst die Elektrode Wasserstoff, so ist zum Verdichten der nötigen Menge keine oder nur eine geringe Spannung nötig. „In Metalle, die sehr wenig Wasserstoff okkludieren, müssen aber durch Überspannung

1) Streng genommen müßte noch eine Reibungskraft R ,

$$R = dV,$$

worin d der Diffusionskoeffizient, V die Diffusionsgeschwindigkeit bedeutet, eingeführt werden. Wir wollen sie hier vernachlässigen, da V , den kleinen Restströmen entsprechend, sehr klein ist. Nur wenn man eine Theorie des Reststromes aus unseren Vorstellungen ableiten will, ist die Einführung dieser Reibungskraft nötig.

gleichsam hinreichende Mengen erst hineingedrückt werden, ehe es zu einer Bläschenbildung kommen kann.“¹⁾

Um die Wirkungsweise der elektrischen Kraft zu ermitteln, ziehen wir wieder den Vergleich der Kapillarspannung, der uns ja schon einmal gute Dienste leistete, diesmal aber mit dem elektrischen Potentialsprung an der Elektrode zu Rate. Die Messungen über Elektrokapillarität von Lippmann erklärte Helmholtz durch einen hypothetischen Kondensator, dessen einer Belag das Elektrodenmetall sei und dessen anderer Belag ein Stück im Elektrolyten drin liege und von den dort befindlichen „freigeladenen“ Ionen gebildet werde. Unter „freigeladenen“ Ionen verstehe ich solche, deren elektrische Wirkung nicht durch zugehörige Anionen kompensiert wird. Die Maxwell'sche Spannung des elektrischen Feldes zwischen den beiden Kondensatorplatten sei von der Kapillarspannung an der Grenze Elektrode/Elektrolyt abzuziehen. Eine Überschlagsrechnung läßt den Abstand d der beiden Kondensatorplatten der Größenordnung nach ermitteln. Die Oberflächenspannung σ ändert sich etwa um 0,1 mg/mm, wenn man die Spannung um $\frac{1}{2}$ Volt steigert. Es gilt dann

$$\delta \sigma = \text{ca. } 1 \text{ C.G.S.} = \frac{1}{8\pi} \mathcal{E}^2 d = \frac{1}{8\pi d} \varphi^2,$$

$$d = \frac{1}{\delta \sigma} \frac{1}{8\pi} \varphi^2 = 1 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{300} \right)^2 = 10^{-7} \text{ cm.}$$

Berechnet man die Schichtdicke nach den Versuchen von F. Krüger²⁾ über Polarisationskapazität, so erhält man d in guter Übereinstimmung hiermit zu knapp $\frac{1}{2} 10^{-7}$ cm. Wenn auch die freigeladenen Ionen nicht alle in einer Ebene im Abstand von 10^{-7} cm Entfernung von der Elektrode angeordnet liegen, so zeigt doch diese Überschlagsrechnung, daß sie nicht dicht an der Elektrode sitzen, sondern in einer Schicht von immerhin beträchtlicher Dicke verteilt sind. Es liegt nahe, diese Schicht mit der obenerwähnten wasserstoffreichen Übergangsschicht in Verbindung zu bringen. Zu dieser Kombination sind wir um so eher berechtigt, als Bakker³⁾ für

1) W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. p. 745.

2) F. Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie 45. p. 1. 1903.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 61. p. 599. 1903.

die Dicke solcher kapillarer Übergangsschichten in ganz anderem Zusammenhange fast denselben Wert berechnet. Aus den Versuchen von E. S. Johannot über kapillare Lamellen berechnet Bakker die Schichtdicke zu etwa $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Wir erhalten durch diese Gedankenverbindung nicht nur die gesuchte Anschauung von der räumlichen Verteilung der Ladungen in der Übergangsschicht und von dem hiervon herrührenden elektrischen Feld; wir erhalten außerdem noch unsere Annahme von der Lage und Dicke der wasserstoffreichen Schicht bestätigt.

Damit sind alle Lücken in unserer Vorstellung ausgefüllt.

3. Aufsuchen von Irreversibilitäten und Konstruktion von Erklärungsvorschlägen.

a)¹⁾ Die Überspannung könnte durch Reibungswiderstände erklärt werden, die sich den heranwandernden Ionen in Gestalt von dünnen Oxydüberzügen oder von Schichten schwer löslicher Salze entgegenstellen. Die hohe Überspannung an Blei und Quecksilber würde für diese Annahme sprechen.

b) Der träge Verlauf der hypothetischen zweiten Stufe der Entladereaktion



wurde von Tafel, Haber und Lewis²⁾ zur Erklärung der Überspannung herangezogen.

d) Der zugrunde liegende irreversible Vorgang ist der Einsturz einer wasserstoffreichen Schicht an der Elektrode, deren Bau ohne jede Annahme nach dem Vorbild von van der Waals und Bakker zu berechnen ist.

Um diese Rechnung zu vermeiden, versuchte ich zunächst mit der Annahme durchzukommen, die Schicht erreiche kurz vor ihrem Einsturz in hinreichender Annäherung die Eigenschaften einer Gashaut. Dann sitzt nämlich die ganze Energie der Schicht auf den durch die Gashaut getrennten Oberflächen der Elektrode und der Flüssigkeit. Wenn wir noch annehmen,

1) Die Bezeichnung der einzelnen Absätze mit Buchstaben a, b . . . entspricht der gleichen Bezeichnung in 1, 2.

2) Literaturnachweis vgl. Ann. d. Phys. 25. p. 725. 1908.

daß diese sich nicht mehr beeinflussen, so läßt sich die Energie B zu

$$B = F(\sigma_{gf} + \sigma_{ge}),$$

worin σ_{gf} und σ_{ge} die Kapillarspannungen an der Grenze Gas/Flüssigkeit, bzw. Gas/Elektrode, F die von der aus einem Grammol H_2 gebildeten Gashaut bedeckte Fläche bedeutet, berechnen.

Die beim Einsturz irreversibel in Wärme verwandelte Energie A ist dann

$$A = (\sigma_{gf} + \sigma_{ge} - \sigma_{ef})F,$$

worin σ_{ef} die Kapillarspannung an der Grenze Elektrode/Flüssigkeit bedeutet.

Dieser Ausdruck muß der durch die Überspannung φ_0 geleisteten Arbeit entsprechen, sofern man die Irreversibilität allein hierdurch erklären will:

$$\varphi_0 \cdot 2.96540 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.} = A = [\sigma_{gf} + (\sigma_{ge} - \sigma_{ef})]F$$

und nach den Kapillaritätsgesetzen $A = \sigma_{gf}(1 + \cos \vartheta)F$,

$$\varphi_0 = \frac{\sigma_{gf} \cdot F}{2.96540} (1 + \cos \vartheta) 10^{-7} \text{ Volt.}$$

σ_{gf} ist in C.G.S., die Überspannung φ_0 in Volt ausgedrückt. ϑ ist der Randwinkel, mit dem die Blase auf der Elektrode aufsitzt (Fig. 1).

Nimmt man wieder eine Schichtdicke von 10^{-7} cm an, so erhält man für Quecksilber ($\varphi_0 \sim 1$ Volt) als durchschnittliche Wasserstoffdichte in der Schicht eine ungefähr 15 Atm. Gasdruck entsprechende. Die zur Prüfung dieser Überlegung angestellten Messungen¹⁾ ergaben auch das erwartete Parallelgehen von Randwinkel und Überspannung, nur leider nicht annähernd quantitativ.

e) Das Hereinspringen der kleinen Bläschen in die große Blase auf der Kuppe der Elektrode oder in benachbarte kleine Bläschen ist ein weiterer irreversibler Vorgang. Die hierbei in Wärme verwandelte Energie A ist zu berechnen nach der Gleichung

$$A = \varphi_0 \cdot 2.96540 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.} = \sigma_{gf}(O - o),$$

1) Vgl. p. 687 und 710.

worin φ_0 wieder die Überspannung in Volt, σ_g die Kapillarspannung an der Grenze Gas/Flüssigkeit in C.G.S., O die große Gesamtoberfläche der Elementarbläschen, o die viel kleinere Oberfläche der großen abspringenden Blasen bedeutet, deren Gesamtmasse immer ein Grammoll H_2 ist.

Nach dieser Formel ist die Überspannung klein, wenn o groß und wenig verschieden von O ist, d. h. wenn die abspringenden Blasen klein sind. Das Experiment bestätigt diesen qualitativen Schluß vollkommen. Die zahlenmäßige Ausrechnung zeigt jedoch, das hierdurch nur ein kleiner Bruchteil der Überspannung erklärt werden kann.

Damit sind die vorhandenen Irreversibilitäten vollzählig aufgefunden und zu Erklärungsvorschlägen verarbeitet. Zwei von ihnen wurden vorausgreifend bereits als unzulänglich gekennzeichnet.

4. Durchprüfung der gewonnenen Erklärungsvorschläge.

Wie bereits im vorigen Abschnitt gelegentlich mitgeteilt wurde, sind teils besondere Messungen, teils Größenordnungsbetrachtungen nötig, um Erklärungsvorschläge auszuschneiden, die auf untergeordneten Irreversibilitäten beruhen. Die dazu erforderlichen Rechnungen, die Beschreibung der Beobachtungen und der hierfür konstruierten Apparate übergehe ich. Statt dessen will ich nur eine Überlegung mitteilen, die zur Sichtung des Materiales einen Gesichtspunkt von allgemeiner Bedeutung liefert:

Die möglichen irreversibeln Prozesse lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Die der ersten Gruppe (a, b) verlaufen ohne wesentliche kinetische Energie direkt unter Reibung. Sie verwandeln die elektrische Energie kontinuierlich in Wärme. Die der zweiten Gruppe (d, e) entwickeln merkliche kinetische Energie, die sich dem umgebenden Elektrolyten mitteilt, und dann erst sekundär durch Reibung in Wärme umgesetzt wird; sie gleichen Explosionen. Würde ein Prozeß der ersten Gruppe die Überspannung veranlassen, so müßte schon zwischen dem reversibeln und dem erhöhten Zersetzungspunkte die Blasenentwicklung einsetzen, wenn auch ziemlich langsam. Explosionsartige Vorgänge haben hingegen die Eigenschaft, sich erst abzuwickeln, wenn die Explosionsspannung erreicht ist. Verursachen sie

die Überspannung, so tritt eine merkliche Blasenbildung erst beim erhöhten Zersetzungspunkt ein.

Daß letzteres der Fall sein muß, beweist die Möglichkeit, nach der Casparischen Methode reproduzierbare Werte für die Überspannung zu erhalten. Caspari steigerte nach Verlauf gleicher Zeiten die Polarisierung der zu untersuchenden Elektrode, sagen wir, von zehntel zu zehntel Volt, und betrachtete in der Zwischenzeit mit dem Mikroskop, ob sich ein Bläschen bildete. Wäre die Überspannung auf ein Reibungsphänomen zurückzuführen, so müßte Caspari geringere Werte gefunden haben, wenn er die Zwischenzeit länger gewählt hätte. Seine Methode führte aber zu reproduzierbaren und richtigen Werten. Es kommen deshalb nur *explosionsartige Vorgänge* in Frage.

Ein den Casparischen Versuchen widersprechendes Experiment teilt Lewis¹⁾ mit; er beobachtet an einer Quecksilberelektrode schon bei 0,2 Volt Überspannung nach einer Minute eine Entwicklung von Wasserstoffbläschen. Eine Möglichkeit, überhaupt nach der Casparischen Methode Überspannungen zu messen, würde damit ausgeschlossen sein. Meine Messungen haben das Casparische, nicht das Lewische Resultat bestätigt. Wahrscheinlich wird die Erklärung für diesen Widerspruch in den besonderen Versuchsbedingungen zu finden sein, unter denen Lewis seine Messungen ausführte.

Die Durchprüfung des vorhandenen Materiales an Erklärungsvorschlägen läßt nur den unter d) angeführten als zulässig erkennen:

Für die Überspannung ist wesentlich der Einsturz der Schicht und die damit verbundene Energieänderung im Helmholtzkondensators.

Wie bereits gezeigt, ist zunächst der Gleichgewichtszustand in der Schicht zu ermitteln, der sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, der molekularen Anziehungskräfte und der thermischen Partialdrucke der beteiligten Komponenten einstellt. Es ist die Dichte des Wassers ρ_{H_2O} , des molekularen gelösten Wasserstoffs ρ_{H_2} , und der Ionen ρ_H als Funktion einer senkrecht zur Schicht verlaufenden räumlichen Koordinate x zu berechnen. Hat man diese Vorarbeit getan, so kann man die erhaltenen Formeln sowohl nach der Größe der

1) G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. 56. p. 196. 1900.

Überspannung als nach dem Verlauf der Elektrokapillarkurve befragen.

Die Überspannung ist als diejenige Polarisation gemessen, gegen die H_2 -Elektrode, definiert, bei der das Gleichgewicht in der Schicht labil wird.

Die Elektrokapillarkurve erhält man, wenn man die Kapillarspannung aus dem in bekannter Weise von der Polarisation abhängenden Zustand der Schicht berechnet. Man stellt sie dabei am einfachsten als Energieüberschuß im Quadratzentimeter der Schicht über die Energie der homogenen Phase dar.

II. Mathematische Formulierung des Problems.

A. Die mathematischen Bedingungen für das Gleichgewicht in der Schicht.

1. Allgemeine Formeln, Gang der Rechnung.

Zunächst ist der Gleichgewichtszustand der Schicht ($\rho_{H_2O}(x)$, $\rho_H(x)$ und $\rho_{H^+}(x)$) als Funktion der Versuchsbedingungen zu berechnen. Die Methode, ein derartiges Problem in Formelsprache zu übersetzen, zeigen die vorbildlichen Untersuchungen von van der Waals und Bakker über die Konstitution der Übergangsschicht an der Grenze einer Flüssigkeit gegen ihren Dampf. Als Gleichgewichtsbedingung wird:

$$\delta \int \rho (F - \mu_1) dk = 0,$$

das Verschwinden der Variation der freien Energie benutzt. Bevor wir die uns von diesen beiden Forschern gelehnte Methode auf unser zweiphasiges System Elektrode-Elektrolyt übertragen können, sind die unserem komplizierten Problem entsprechenden Erweiterungen zu überlegen. Dem Ausdruck für $F(\rho, p, T)$ sind Glieder hinzuzufügen, die die Wirkung des elektrischen Feldes in der Grenzschicht und der von der Elektrode und den flüssigen Komponenten ausgehenden molekularen Anziehungskräfte darstellen. Das Rezept zur Herstellung solcher Glieder gibt folgende Überlegung, die auf die Ableitung der Gleichgewichtsbedingung $\delta \mathfrak{F} = 0$ aus den allgemeinen mechanischen Gleichgewichtsbedingungen zurückgreift.

Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen lauten: Für jedes Massenelement muß erfüllt sein

$v = 0$, $dv/dt = 0$, mechanisches Gleichgewicht; bei verschwindender Geschwindigkeit verschwinden die Beschleunigungen.

$dT/dt = 0$, Temperaturgleichgewicht; die Temperatur hat sich eingestellt.

$v = 0$ ist nach Voraussetzung erfüllt, wir betrachten nur Systeme, in denen alle Ströme zur Ruhe gekommen sind.

$dv/dt = 0$ ist erfüllt, wenn die Summe aller auf das Massenelement wirkenden Kräfte Null ist: $\sum k = 0$.

$dT/dt = 0$ bedingt eine räumliche konstante Temperatur:

$$T = \text{const.}$$

(den noch mit $dT/dt = 0$ verträglichen divergenzfreien Wärmestrom wollen wir ausschließen).

Um anschaulich zu sein, gehen wir aus von dem Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase eines Stoffes, der inneren Anziehungskräften und äußeren Kräften unterliegt. Unter diesen beiden Kraftarten lassen sich die in unserer Schicht herrschenden molekularen und elektrischen Kräfte einreihen.

Die mögliche Bewegung eines Massenelementes besteht einmal in seiner Verdampfung, andererseits in einer Translation. Wenn wir ausschließen, daß das Potential äußerer Kräfte gerade in der Grenzschicht einen Sprung erleidet (semipermeable Wand), können wir beide Bewegungen einzeln betrachten: Gleichgewicht gegen eine Translation ist vorhanden, wenn die äußeren Drucke gleich sind:

$$p_{a_1} = p_{a_2} \quad \text{oder} \quad \sum p_a = 0.$$

Auf die andere Bewegung des Massenelementes, die Verdampfung, wirken folgende Kräfte:

1. Der äußere Druck (natürlich multipliziert mit dem entsprechenden Querschnitt).
2. Die Expansivkraft infolge der Wärmebewegung.
3. Die Tendenz, sich zusammenzuziehen (negative Expansivkraft), infolge der inneren Anziehungskräfte.
4. Die äußere eingeprägte Kraft.

Da uns nur die Potentiale dieser Kräfte als Funktionen verschiedenartiger Koordinaten bekannt sind, müssen wir erst

die Kräfte mit Hilfe des d'Alembertschen Prinzips auf eine Koordinatenart (z. B. die gewöhnlichen räumlichen Koordinaten x, y, z) umrechnen. Will man die vollständigen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen haben, so muß man bei dieser Umrechnung der Kräfte die Bedingung für das Wärmeleichgewicht:

$$T = \text{const.}$$

berücksichtigen. Sind die auf diese Weise berechneten Kräfte $K_1, K_2 \dots$, so ist auch in bezug auf die Verdampfung Gleichgewicht vorhanden, wenn

$$\sum K = 0.$$

Das d'Alembertsche Prinzip definiert die Kraft K auf das ganze System in Richtung einer Koordinate δ durch die Gleichung:

$$K \delta \delta = \delta E,$$

wobei δE die Variation der Energie E des ganzen Systems bei der Verschiebung um $\delta \delta$ bedeutet.

Wünscht man $K_1, K_2 \dots$ als mechanische Kräfte im gewöhnlichen Sinne ausgedrückt zu haben, so hat man die ihnen entsprechenden Energievariationen $\delta E_1, \delta E_2 \dots$, die in der Form $K \delta \delta$ vorliegen, auf die Form

$$\sum K \delta \delta = k_1 \delta x + k_2 \delta y + k_3 \delta z$$

zu bringen, indem man die Zustandskoordinaten δ_1, δ_2 durch lineare räumliche Koordinaten x, y, z ausdrückt. Einfacher ist es, in Lagrangescher Weise als Bezugskoordinate δm einzuführen. Es wird dann als virtuelle Bewegung nicht eine Verschiebung um δx , sondern das Verdampfen von δm zugrunde gelegt. Die einzelnen Kräfte $K_1, K_2 \dots$ in Richtung von δm berechnen sich dann folgendermaßen:

Berechnung von k_1) Die Energieänderung unter der Wirkung des äußeren Druckes p , beträgt bei der Verdampfung der Masse δm

$$\delta E_1 = p_a(v_1 - v_2) \delta m.$$

Hieraus folgt:

$$k_1 = p_a(v_1 - v_2).$$

Berechnung von k_2) δE_2 setzt sich zusammen aus der Änderung der inneren Energie $\delta m(U_1 - U_2)$ und der Wärmezufuhr

von außen, die dazu nötig ist, die Temperatur konstant zu halten. Letztere berechnet sich nach dem Entropiesatz zu

$$\delta Q = -T(S_1 - S_2) \delta m.$$

(Die Berücksichtigung der Wärmeleichgewichtsbedingung $T = \text{const.}$ bei der Berechnung der Kräfte erfordert den Entropiesatz.) Die Expansivkraft k_2 in der Richtung von δm beträgt daher:

$$k_2 = U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2).$$

Berechnung von k_3) Die Energieänderung infolge innerer Anziehungskräfte beträgt

$$\delta E_3 = -(\Phi_1 - \Phi_2) \delta m,$$

wenn Φ_1 das Potential der Kohäsionskräfte in flüssiger, Φ in dampfförmiger Phase bedeutet. K_3 berechnet sich hieraus zu

$$k_3 = -(\Phi_1 - \Phi_2).$$

K_4) Analog berechnet sich K_4 , die äußere Kraft in Richtung von δm zu

$$k_4 = -(\Psi_1 - \Psi_2).$$

Die vollständige thermodynamische Gleichgewichtsbedingung $\sum k = 0$ lautet nach Einsetzen der Werte für K_1, K_2

$$p_a(v_1 - v_2) + [U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2)] - (\Phi_1 - \Phi_2) - (\Psi_1 - \Psi_2) = 0$$

oder

$$p_a v_i + (U_i - T S_i) - \Phi_i - \Psi_i = \mu_i, \quad i = 1, 2.$$

Hat man ein System von mehreren Phasen oder ein kontinuierlich veränderliches System, so gilt für jede Phase, bzw. für jedes Volumenelement diese Gleichung.

Um mit Hilfe der gewonnenen Gleichgewichtsbedingungen aus dem gegebenen Zustand der einen Phase $T = T_0$, $v = v_0$ den Zustand einer damit im Gleichgewicht befindlichen berechnen zu können, fehlt uns noch die Kenntnis des äußeren Druckes p_a als Funktion von T_0 und v_0 . p_a ist in unserem Falle nicht mehr gleich dem aus der Zustandsgleichung ($p \cdot v = R T$) berechneten (sogenannten thermischen) Druck $\Theta(T, v)$. Er wird verkleinert durch die Wirkung der Kohäsionskräfte. Diese Verkleinerung $\Delta p = \Theta - p_a$ berechnen wir wieder nach dem d'Alembertschen Prinzip:

$$\Delta p v_1 \delta m = \delta \int \Phi \delta m,$$

oder falls Φ innerhalb der Phase konstant ist, was auch in einem inhomogenen System, wo jedes Volumenelement als eine Phase rechnet, der Fall ist,

$$\Delta p = \frac{m}{v_1} \frac{\delta \Phi}{\delta m},$$

oder

$$\Delta p = \frac{1}{v^2} \frac{\delta \Phi}{\delta \varrho},$$

da $\delta \varrho / \varrho = \delta m / m$, und

$$p_a = \Theta - \Delta p = \Theta - \frac{1}{v^2} \frac{d \Phi}{d \varrho}. \quad 1)$$

Dasselbe gilt für Ψ .

Führt man diesen Wert für p_a in die Gleichgewichtsbedingung ein und ersetzt man δm durch $\delta \varrho$, indem man alles auf die Volumeneinheit bezieht, so erhält man

$$\Theta v \delta \varrho - \varrho \delta \Psi - \varrho \delta \Phi + (U - TS) \delta \varrho - \Phi \delta \varrho - \Psi \delta \varrho = \mu_1 \delta \varrho,$$

oder da:

$$\Theta = - \frac{\partial}{\partial V} (U - TS) = - \frac{\partial F}{\partial V} = + \varrho^2 \frac{\partial F}{\partial \varrho},$$

worin F die freie Energie bedeutet:

$$\delta (\varrho (F - \Phi - \Psi - \mu_1)) = 0.$$

Die gesuchte Erweiterung des Ausdrucks für die freie Energie besteht darin, daß man die Potentiale der noch zu berücksichtigenden Kräfte $\Phi, \Psi, X \dots$ unter der Klammer von F abzieht.

Diese Potentiale brauchen nicht nur von ϱ abzuhängen, sie dürfen räumliche Koordinaten, die Differentialquotienten der Dichte ϱ nach räumlichen Koordinaten, Dichten anderer Komponenten usw. enthalten.

Wünscht man bei Betrachtung eines inhomogenen Systems die Gleichgewichtsbedingungen durch Oberflächenbedingungen einzuschränken (z. B. alle Variationen an der Oberfläche sollen verschwinden), so hat dies durch partielle Integration zu ge-

1) Diese Berechnung des äußeren Druckes aus dem thermischen $\Theta = (RT/v - b)$ und dem Potential der molekularen Anziehungskräfte $\Phi = \alpha \varrho$ führte zur van der Waalsschen Zustandsgleichung:

$$p_a = \frac{RT}{v - b} - \frac{1}{v^2} \frac{d}{d \varrho} \alpha \varrho = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

schehen. Durch dieses Verfahren werden die Anteile der einzelnen Volumenelemente an der Gesamtvariation in zwei Teile zerlegt, in solche, die sich bis zum Rande fortpflanzen und deshalb z. B. bei verschwindender Randvariation ebenfalls verschwinden müssen, und in solche, die unabhängig von den Randbedingungen sind. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann als Integral zu schreiben:

$$\delta \mathfrak{F} = \delta \int \varrho (F - \Psi - \Phi - X - \dots - \mu) dk = 0.$$

Der weitere Verlauf der Rechnung läßt sich am besten überblicken, wenn man von dem angestrebten Resultat ausgehend, sich die Schritte überlegt, die zur Erreichung des Zieles nötig sind. Gelöst ist die Aufgabe, wenn die Konstitution der Schicht für jedes Elektrodenmetall und für jede angelegte elektrische Spannung bekannt ist; in Formelsprache übersetzt: wenn die Wasserdichte $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$, die Wasserstoffkonzentration ϱ_{H_2} und die Ionenkonzentration ϱ_{H} als Funktionen einer senkrecht zur Schicht verlaufenden räumlichen Koordinate x bekannt sind. Als Parameter sollen diese Funktionen das Potential der von der Elektrode ausgehenden Anziehungskräfte (mit der Amplitude $m_{\text{H}_2\text{O}}$, m_{H_2} , m_{H}) und die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt (φ_0) enthalten.

Die Differentialgleichungen zur Berechnung dieser Funktionen sind die Gleichgewichtsbedingungen

$$\sum k_{\text{H}_2\text{O}} = 0, \quad \sum k_{\text{H}_2} = 0, \quad \sum k_{\text{H}} = 0,$$

worin der Index H_2O , H_2 , H andeuten soll, es sei die Kraft in Richtung der Koordinate $\delta \varrho_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta \varrho_{\text{H}_2}$, $\delta \varrho_{\text{H}}$ gemeint. Die Differentialgleichungen $\sum k_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \dots$ sind zu erhalten durch Ausführen der Variation $\delta \mathfrak{F}$ und Umrechnen auf die Form:

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{F} = \int & \left[W_1 \left(\varrho_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{d \varrho_{\text{H}_2\text{O}}}{dx}, \frac{d^2 \varrho_{\text{H}_2\text{O}}}{dx^2} \dots, \varrho_{\text{H}_2}, \frac{d \varrho_{\text{H}_2}}{dx}, \frac{d^2 \varrho_{\text{H}_2}}{dx^2}, \dots, \right. \right. \\ & \left. \left. \varrho_{\text{H}}, \frac{d \varrho_{\text{H}}}{dx}, \frac{d^2 \varrho_{\text{H}}}{dx^2} \dots x \right) \delta \varrho_{\text{H}_2\text{O}} \right. \\ & \left. + W_2 \delta \varrho_{\text{H}_2} + W_3 \delta \varrho_{\text{H}} \right] dk \\ = \int & (\sum k_{\text{H}_2\text{O}} \delta \varrho_{\text{H}_2\text{O}} + \sum k_{\text{H}_2} \delta \varrho_{\text{H}_2} + \sum k_{\text{H}} \delta \varrho_{\text{H}}) dk = 0. \end{aligned}$$

Eine solche Umrechnung ist nur möglich, wenn die $\Phi, \Psi, X \dots$ als Funktionen von $\rho, d\rho/dx, d^2\rho/dx^2 \dots$ und x (und m, φ_0) bekannt sind.

Die dann noch in der Gleichgewichtsbedingung vorhandenen Variationen $\delta(d\rho/dx), \delta(d^2\rho/dx^2) \dots$ und δx lassen sich durch partielle Integration umformen und durch die unabhängigen Variationen $\delta\rho$ ersetzen.

Zur Berechnung des Potentials Ψ der in der Grenzschicht inhomogen verteilten Substanz und des Potentials E der Elektrode infolge molekularer Anziehungskräfte ist die Kenntnis eines Anziehungsgesetzes nötig. Ehe wir zur Ausführung der Variation von ξ schreiten können, sind zwei Vorarbeiten zu erledigen: Die Ermittlung eines Anziehungsgesetzes für Molekularkräfte, und die Aufstellung der Potentiale als Funktionen von x und von ρ und seinen Ableitungen nach x .

2. Über das Anziehungsgesetz von Molekularkräften.

Der Gang der Überlegung wurde bereits in einer vorläufigen Mitteilung (Ann. d. Phys. 25. p. 725) skizziert. Hier folgt die damals versprochene Ausführung der Skizze.

Von den molekularen Anziehungskräften kennen wir zwei Eigenschaften: Die Verdampfungswärme ist immer endlich; die Energie, die dazu nötig ist, die einzelnen Moleküle voneinander zu entfernen, ist endlich. — Die von den Molekülen ausgehenden Anziehungskräfte sinken schon in sehr geringer Entfernung auf den viel kleineren Betrag der Newtonschen Gravitation herab. Sie sind selbst so groß, daß die Newtonsche Gravitation gegen sie in erster Annäherung vernachlässigt werden kann. Diese Eigenschaft wurde aus der Beobachtung geschlossen, daß die innere Energie der homogenen Phase bis zum Rande hin merklich konstant ist. Diese beiden Eigenschaften können folgendermaßen zu Bedingungsgleichungen für das Kraftgesetz

$$\psi = \psi(r) \quad (\psi = \text{Potential eines Massenpunktes})$$

verwandt werden.

Die Arbeit, die nötig ist, um Masseteilchen mit der Gesamtmasse m , die um das Molekularkräfte aussendende Volumenelement $d\tau$ als Zentrum verteilt liegen, alle um δr vom

Volumenelement dk zu entfernen, sei δA . Die erste, der genannten Eigenschaften bedingt, daß auch in noch so großer Nähe von dk die Arbeit δA die Größenordnung von $m \delta r dk$ nicht überschreitet. Ist $\psi(r)$ das Potential der Molekularkräfte, die von einem einzelnen mit Masse belegten Volumenelement ausgehen, so gilt:

$$\delta A = m \delta r \int \frac{\partial \psi}{\partial n} d\sigma.$$

worin $d\sigma$ das Flächenelement einer Kugel mit dem Radius r , n die Normale auf $d\sigma$ bedeutet.

$\int \frac{\partial \psi}{\partial n} d\sigma = \int \Delta \psi d\tau$ soll dann von der Größenordnung $d\tau$ sein. Da das auch noch in unmittelbarer Nähe von dk gelten soll, erhalten wir als mathematischen Ausdruck der ersten Eigenschaft

$$\Delta \psi = \text{endlich} = -4\pi\rho \text{ für } r=0,$$

worin die endliche Größe ρ als Masse gedeutet werden kann.

Das Feld eines Poles wird an nicht mit Masse belegten Stellen nicht divergenzfrei sein. Da es stärker mit wachsendem r abnimmt wie $1/r$, wird diese Divergenz negativ werden.

Die zur Erkenntnis der zweiten Eigenschaft führende Beobachtung läßt folgenden Schluß auf das Gesamtpotential $\varphi = \int \psi d\tau$ einer homogenen Substanz zu.

Da der eine Teil der inneren Energie, die kinetische Energie der Wärmebewegung in einer homogenen Substanz, von selbst räumlich konstant ist, so muß, da die ganze innere Energie räumlich konstant ist, auch der andere Teil, das Gesamtpotential der Anziehungskräfte, konstant sein:

$$\varphi = \int \psi d\tau = \text{const.}$$

Diese Bedingung ist nur angenähert erfüllt; das Potential der Anziehungskräfte ist nicht vollständig konstant, seine Änderungen gleichen den allerdings sehr kleinen des Newtonschen Potentials. Die strenge Formel für φ würde heißen:

$$\varphi = c + \varphi_N,$$

worin φ_N das Newtonsche Potential bedeutet. Die Differentialgleichung würde dann lauten:

$$\Delta \varphi = -4\pi\rho_N,$$

worin ρ_N die Massendichte im Newtonschen Sinne bedeutet. Setzen wir in Annäherung $\Delta \varphi = 0$ innerhalb des zu unter-

suchenden, vielfach kleinen Bereiches (z. B. der dünnen Schicht), so erhalten wir eine Potentialfunktion, die nur die geringe in der Schicht befindliche Masse nicht berücksichtigt, sonst aber das Newtonsche Kraftfeld nicht vernachlässigt, und so eine bessere Annäherung darstellt, wie $\varphi = c$.

Den beiden Bedingungen:

$$\Delta \psi_{(r=0)} = -4\pi\rho \quad \text{und} \quad \Delta \int \psi d\tau \sim 0$$

genügt ein Potential von der Form

$$\psi = \frac{1}{r} f(r).$$

$f(r)$ ist eine überall, auch für $r=0$ endliche stetige Funktion, die mit wachsendem r , wie wir später zeigen werden, stark konvergiert. Für $f(r)$ werde ich weiterhin mit van der Waals die Bezeichnung Auslöschungsfaktor gebrauchen. Der Faktor $1/r$ gibt an, wie stark ψ im Punkte $r=0$ unendlich wird. Wie folgende Rechnung zeigt, läßt er ψ in $r=0$ gerade so stark wachsen, daß $\Delta \psi_{(r=0)} = -4\pi\rho$ erfüllt wird:

$$\int \Delta \psi d\tau = \int \frac{\partial \psi}{\partial n} d\sigma.$$

Rührt ψ von einer Masse dm im Punkte $r=0$ her, und wählt man als Integrationsbereich eine Kugel mit dem Radius r_1 , so wird

$$\begin{aligned} - \int \Delta \psi d\tau &= \int dm \left(\frac{1}{r^2} f(r) - \frac{1}{r} \frac{df(r)}{dr} \right) d\sigma \\ &= dm \left(\frac{1}{r^2} f(r) - \frac{1}{r} \frac{df(r)}{dr} \right) 4\pi r^2 \\ &= +4\pi \left(f(r_1) - r_1 \left(\frac{df(r)}{dr} \right)_1 \right) dm. \end{aligned}$$

Läßt man r_1 so klein werden, daß die Kugel von dm ausgefüllt wird und $\Delta \psi$ in ihr keine merklichen Verschiedenheiten mehr hat, können wir das Integral wegstreichen

$$\begin{aligned} \Delta \psi d\tau &= - \lim_{(r=0)} 4\pi \left(f(r) - r \frac{df(r)}{dr} \right) dm; \\ \Delta \psi &= -4\pi f(o) \frac{dm}{d\tau} = -4\pi f(o) \rho_N = -4\pi\rho. \end{aligned}$$

Auch die zweite Bedingung erfüllt der Ansatz $\psi = -(1/r)f(r)$, wie die Verifikation ergibt:

$$(1) \quad \begin{cases} \Delta \int \psi d\tau = \int \Delta \psi d\tau \\ \quad = \int \left[f(r) \Delta \frac{1}{r} + 2 \nabla f(r) \nabla \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \Delta f(r) \right] d\tau. \end{cases}$$

$\int \frac{1}{r} \Delta f(r) d\tau$ ist nach dem Greenschen Satz umzuformen:

$$\int \frac{1}{r} \Delta f(r) d\tau = \int f(r) \Delta \frac{1}{r} d\tau + \int \left(\frac{\partial f(r)}{\partial n} \frac{1}{r} - f(r) \frac{\partial 1/r}{\partial n} \right) d\sigma.$$

Ist der Integrationsbereich nicht von beträchtlicher Ausdehnung, so daß die Newtonschen Kräfte nicht in Frage kommen, verschwindet das Oberflächenintegral in erster Annäherung. Wir erhalten:

$$\int \frac{1}{r} \Delta f(r) d\tau = -4\pi f(r_1),$$

wenn $f(r_1)$ den Wert von $f(r)$ im Aufpunkt bedeutet.

$2 \int \nabla f(r) \nabla \frac{1}{r} d\tau$ läßt sich ebenfalls auswerten, wenn man eine Kugel um den Aufpunkt mit solchem Radius R als Integrationsbereich wählt, daß $f(R)$ gegen $f(o)$ zu vernachlässigen ist. Es wird dann

$$2 \int \nabla \frac{1}{r} \nabla f(r) d\tau = -2 \int_0^R \nabla f(r) \frac{1}{r^2} 4\pi r^2 dr = +2 \cdot 4\pi f(r_1).$$

Setzt man das alles in Gleichung (1) ein, so ergibt sich, wie behauptet:

$$\Delta \int \psi d\tau = -4\pi f(r) + 2 \cdot 4\pi f(r) - 4\pi f(r) = 0.$$

Damit ist die Darstellung des Kraftgesetzes mit Hilfe eines Auslöschungsfaktors als eine brauchbare allen Bedingungen genügende, wenn auch nicht als die einzig mögliche, erwiesen. Hervorgehoben sei der zwanglose Anschluß an das Newtonsche Kraftgesetz.

Über die Funktion $f(r)$, die bisher nur den Bedingungen der Endlichkeit und Stetigkeit genügen mußte, sonst aber beliebig war, erhalten wir Aufschluß, wenn wir überlegen, wie stark sie von ihrem positiven endlichen Wert bei $r=0$ mit wachsendem r nach Null konvergieren muß.

Van der Waals stellt das Potential der Molekularkräfte in der Übergangsschicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase eines Stoffes durch eine Potenzreihe

$$\psi = a \varrho + c_1 \frac{d^3 \varrho}{dx^3} + \dots$$

dar, worin

$$a = \int_0^\infty \psi(u) du, \quad c_1 = \int_0^\infty \frac{u^3}{2!} \psi(u) du, \quad c_2 = \int_0^\infty \frac{u^4}{4!} \psi(u) du \dots^1)$$

und

$$\psi(u) = g \int_u^\infty f(u) du,$$

wie aus der Definition von $\psi(u)$ leicht nachzuweisen ist. Eine von van der Waals vorgenommene Abschätzung des Koeffizientenverhältnisses $c_{n+1} : c_n$ ergibt, daß wir „diesem Quotienten eine Dimension gleich dem Quadrate des Attraktionsradius R erteilen“ können:

$$c_{n+1} : c_n = \alpha R^2 < 1,$$

da R eine sehr kleine Größe, unter ein Millimikron, ist. Hieraus können wir folgenden Schluß auf den Verlauf von $\psi(u)$ und weiter auf $f(r)$ ziehen.

Wenn die Integrale

$$\int_0^\infty u^n \psi(u) du$$

für alle Werte von n endliche Konstanten ergeben sollen, muß $\psi(u)$ zunächst einmal stärker wie jede Potenz konvergieren:

$$(2) \quad \lim_{(u=\infty)} u^n \psi(u) = 0.$$

Diese Bedingung erfüllt $e^{-u/\lambda}$. Durch Logarithmieren verwandelt sich (2) in

$$\lim_{s=0} \frac{1}{\log \psi \left(\frac{1}{s} \right) - n \log s} = 0.$$

Setzt man $\psi(u) = e^{-u/\lambda}$ ein, erhält man

$$\begin{aligned} \lim_{s=0} \frac{1}{-\frac{1}{\lambda s} - n \log s} &= \frac{1}{-\infty + \infty} = \frac{-d \lambda s}{d(1 + n \lambda s \log s)} \\ &= \frac{-\lambda}{n \lambda (1 + \log s)} = \frac{-1}{n(1 - \infty)} = 0. \end{aligned}$$

1) van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. 13. p. 668. 1894.

Die weitere Bedingung

$$c_n : c_{n+1} > 1 \quad \text{oder} \quad c_n = a^n,$$

worin $a < 1$, wird ebenfalls durch $e^{-u/\lambda}$ erfüllt, falls man $\lambda < 1$ wählt.

$$\int_0^{\infty} \frac{u^n}{n!} \psi(u) du$$

formt sich nämlich durch partielle Integration zu

$$\int_0^{\infty} \frac{u^n}{n!} \psi(u) du = \int_0^{\infty} \frac{u^n}{n!} e^{-u/\lambda} du = \lambda^n \int_0^{\infty} e^{-u/\lambda} du = \lambda^n$$

um.

$$f(r) = \frac{d\psi(r)}{dr} = \lambda g e^{-r/\lambda}$$

ist ein brauchbarer, allen Bedingungen genügender Auslöschungsfaktor.

Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Molekülen chemisch verschiedener Substanz mit den Massen m_1 und m_2 würde lauten:

$$\psi_{12} = m_1 m_2 g_{12} \frac{e^{-r/\lambda_{12}}}{r}.$$

In Analogie zu dem Newtonschen Potentialgesetz führen wir zwei plausible Annahmen ein:

1. $g_{12} = g_1 \cdot g_2$. Wenn ein Körper 1 einen Körper a stärker anzieht wie einen Körper b , so muß ein Körper 2 a ebenfalls stärker anziehen wie b . Es müssen also zwei Elektroden, die das Wasser gleich stark anziehen, auch den Wasserstoff gleich stark anziehen.

2. $\lambda_{12} = \lambda = \text{Universelle Konstante.}$

Während die zweite Annahme nur zur Vereinfachung der Formeln eingeführt wurde und ihre Ungültigkeit die Aussagen der Theorie nur quantitativ beeinflussen kann, ist die erste Annahme, wie wir sehen werden, notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Resultate überhaupt. Soll unsere Theorie voraussetzungslos bleiben, darf diese zweite Annahme nicht erst durch die experimentelle Bestätigung der aus ihr gezogenen Schlüsse bewiesen werden. Wir müssen sie, un-

abhängig von der Überspannung, aus anderen Beobachtungen herleiten.

1. Eine derartige Beobachtung stellt folgende Tabelle dar.

Metall	Schmelzpunkt	Überspannung	Randwinkel	Bemerkungen
Platin	1789° C.	0,05 Volt	15°	Eisen bildet eine Ausnahme
Nickel	1600	0,32	52	
Kupfer	1084	0,42	60	
Silber	981	0,46	64	
Zink	419	0,70	76	
Blei	325	0,77	79	
Quecksilber . .	-38,8	0,78	79	
Eisen	1300	0,28	44	

Die Schmelztemperatur entspricht der kinetischen Energie, die dazu nötig ist, das von den Molekularkräften zusammengehaltene Gefüge des festen Körpers zu sprengen. Sie ist ein qualitatives Maß für die Größe der Molekularkräfte. Berechnet man nach van der Waals und Bakker oder unter Vernachlässigung der Kompressibilität der Flüssigkeit nach Neumann¹⁾ die Attraktionskonstante $g_{m\beta}$ der Molekularkräfte zwischen den verschiedenen Metallen und dem Wasser, so findet man, daß diese steigt, wenn der Randwinkel sinkt. Die Molekularkraftskonstante der Metalle g_{mm} und $g_{m\beta}$ steigen, wie die Tabelle zeigt, gemeinsam, ob einander proportional, kann die qualitative Betrachtung nicht ergeben.

2. M. Bodenstein²⁾ und seine Mitarbeiter haben festgestellt, daß Katalysen von Gasreaktionen wesentlich an der Oberfläche fester Körper verlaufen. Als beste Katalysatoren sind die schwer schmelzbaren Metalle, namentlich Platin, bekannt. Ein schnellerer Verlauf der Reaktion kann nur dann stattfinden, wenn die reagierenden Moleküle mit heftigeren Stößen aufeinander prallen, d. h. wenn sie größere Geschwindigkeiten haben. Diese können sie, falls eine Temperatursteigerung nicht stattfindet, nur erhalten, wenn sie in ein Kraftfeld, z. B. das von festen Körpern herrührende Molekularkraftfeld, ge-

1) F. E. Neumann, Theorie der Kapillarität, Leipzig.

2) Max Bodenstein u. Colin G. Fink, Zeitschr. f. physik. Chem. 60. p. 1. 1908; 46. p. 725. 1903.

langen. Aus den Beobachtungen Bodensteins ist zu schließen, daß feste Körper überhaupt starke Molekularkräfte besitzen, auch für andere Stoffe, z. B. Gase, und daß namentlich wieder Platin mit starken Molekularkräften für beliebige Körper ausgestattet sein muß. Wieder ergibt sich qualitativ: g_{mg} steigt mit g_{mm} .

Wegen der Gleichwertigkeit der beiden sich anziehenden Stoffe muß g_{12} eine symmetrische Funktion von g_1 und g_2 sein:

$$g_{12} = (g_1 \cdot g_2)^n (g_1^m + g_2^m) a.$$

Die Spezialisierung der Formel durch $n = 1$, $m = 0$, $a = \frac{1}{2}$ zu

$$g_{12} = g_1 g_2$$

bleibt eine Annahme. Ihre Ungültigkeit würde aber wiederum die Ergebnisse der Theorie nur quantitativ ändern.

Die qualitativen Aussagen des Attraktionsgesetzes

$$\psi = m_1 g_1 \cdot m_2 g_2 \frac{e^{-r/\lambda}}{r}$$

sind somit experimentell sichergestellt. Die quantitative Bestätigung müssen Randwinkelmessungen erst noch erbringen. Bemerkt sei noch, daß die Berechnung der absoluten Werte der Kapillarspannung fester Körper mit Hilfe dieses Gesetzes leicht auszuführen ist.

3. Berechnung der einzelnen Potentiale.

Der Einfachheit halber behandeln wir das eindimensionale Problem: An einer großen ebenen Elektrode, die in ihrer ganzen Ausdehnung an den Elektrolyt grenzt, ist der Bau der Übergangsschicht zu ermitteln. In Ebenen parallel der Elektrodenoberfläche wird der Zustand konstant sein. Die Dichten ϱ_{H_2O} , ϱ_H werden nur von einer senkrecht zur Schicht verlaufenden Koordinate x abhängen. — Während die Dichteverteilung für Wasser, Wasserstoff, Ionen mit den Versuchsbedingungen sich ändert, darf man die des Elektrodenmetalles als unveränderlich annehmen. Konsequenterweise wird man auch hier ein *stetiges* Sinken der Dichte auf Null annehmen müssen. Wir führen als *Näherung* ein, daß die Dichte der Elektrode an der Grenze ($x = 0$) und damit auch ihr Molekular-

kraftspotential springt. Daß dieser nur durch Annäherung der Bequemlichkeit halber eingeführte Sprung in den Funktionen $\varrho_{H_2O}(x) \dots$ keinen Sprung hervorrufen darf, ist selbstverständlich. Einen realen Sprung an der Elektrodenoberfläche besitzt nur die elektrische Dichte. Wenn wir auch innerhalb der Elektrode Ionen im Gleichgewicht mit dem dort befindlichen Wasserstoff annehmen müssen, so ist doch ihre elektrische Wirkung durch die auf den benachbarten Metallmolekülen influenzierte Ladung kompensiert. Den voraussichtlichen Verlauf des elektrischen Potentials und der verschiedenen Dichten zeigt Fig. 2.

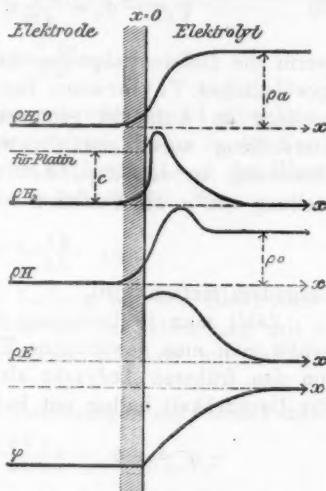


Fig. 2.

1. Das Wechselwirkungspotential der flüssigen Komponenten infolge ihrer Molekularkräfte.

Zur Aufstellung dieser Potentiale können wir die von van der Waals durchgeführte Berechnung ohne Änderung übertragen. Setzen wir zur Abkürzung

$$\sum (H_2O) = \lambda^2 \varrho + \lambda^4 \frac{d^2 \varrho}{dx^2} + \lambda^6 \frac{d^4 \varrho}{dx^4} + \dots,$$

so erhalten wir für das Wechselwirkungspotential ψ :

$$\psi = \varrho_{H_2O} g_{H_2O} [\varrho_{H_2O} \sum (H_2O) + g_{H_2} \sum (H_2) + g_H \sum (H)] + \varrho_{H_2} g_{H_2} [\dots] + \varrho_H g_H [\dots].$$

2. Das elektrische Wechselwirkungspotential Φ . Um $\Phi = \varphi \varrho_F$, worin ϱ_F die Konzentration der „freigeladenen Ionen“, φ das elektrische Potential bedeutet, als Funktion von

$$\varrho_F, \quad \frac{d\varrho_F}{dx}, \quad \frac{d^2\varrho_F}{dx^2} \dots \text{ und } x$$

zu erhalten, gehen wir von einer Reihenentwicklung für φ aus:

$$(3) \quad \varphi = -\varphi_0 + \frac{d\varphi}{dx} x + \frac{d^2\varphi}{dx^2} x^2 + \dots,$$

worin die Differentialquotienten $d^n\varphi/dx^n$ nicht wie bei einer gewöhnlichen Taylorschen Entwicklung an der Stelle $x=0$, sondern im Aufpunkt genommen sind. Diese merkwürdige Darstellung wurde gewählt, weil die $d^n\varphi/dx^n$ in einfacher Beziehung zu den $d^n\rho_F/dx^n$ stehen und die gesuchte Darstellung von φ als Funktion von

$$\varrho, \quad \frac{d\varrho}{dx}, \quad \frac{d^2\varrho}{dx^2} \dots$$

besonders einfach wird.

Zählt man in Gleichung (3) x vom Aufpunkt a aus, so erhält man eine gewöhnliche Taylorsche Reihenentwicklung um den früheren Aufpunkt als Nullpunkt; wir schreiben sie der Deutlichkeit halber mit Indizes

$$+ \varphi = -\varphi_a - x \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_a + x^2 \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} \right)_a - \dots$$

Diese Entwicklung liefert für jeden Aufpunkt a in der Entfernung $x = -x_a$ den richtigen Wert φ_0 .

Die einzuführende Beziehung zwischen φ und der Dichte gibt die Gleichung

$$\Delta\varphi = \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi\rho_E = -4\pi\mathfrak{F}\rho_F,$$

worin ρ_E die räumliche elektrische Dichte,

$$F = \frac{96\,540 \text{ Coulomb}}{\text{Grammäquiv.-Gewicht}},$$

ρ_F die Konzentration der freigeladenen Ionen bedeutet. Die Ausführung der Differentiation ergibt:

$$\Delta\varphi = \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} \right)_a - x \left(\frac{d^3\varphi}{dx^3} \right)_a + \frac{x^2}{2!} \left(\frac{d^4\varphi}{dx^4} \right)_a - \dots = -4\pi\mathfrak{F}\rho_x.$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn man $(d^n\varphi/dx^n)_a$ als Koeffizienten einer Potenzentwicklung der Dichte ρ_x um den Aufpunkt a auffaßt:

$$4\pi\mathfrak{F}\rho_x = 4\pi\mathfrak{F} \left(\rho_a + x \left(\frac{d\rho}{dx} \right)_a + \frac{x^2}{2!} \left(\frac{d^2\rho}{dx^2} \right)_a + \dots \right)$$

und die Koeffizienten einander gleichsetzt:

$$\frac{d^3 \varphi}{dx^3} = -4\pi \mathfrak{F} \varrho_F, \quad \frac{d^3 \varphi}{dx^3} = +4\pi \mathfrak{F} \frac{d\varrho_F}{dx},$$

$$\frac{d^4 \varphi}{dx^4} = -4\pi \mathfrak{F} \frac{d^2 \varrho_F}{dx^2} \dots$$

Das lineare Glied der Reihenentwicklung ist eine Integrationskonstante. Sie ist so eingerichtet, daß φ in der Entfernung $-x_a$ den Wert φ_0 , in der Entfernung $+\infty$ den Wert Null erreicht. An der Stelle $x=0$ hat sie den Wert:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0 = 4e_0\pi,$$

worin e_0 die Flächendichte der Ladung auf der Elektrodenoberfläche ist; wir wollen sie deshalb zur Abkürzung mit e bezeichnen. Als Funktion des Ortes muß sie mit variiert werden.

Setzt man die gewonnenen Beziehungen ein, erhält man für φ :

$$\varphi = -\varphi_0 + ex - 4\pi \mathfrak{F} \left(\varrho_F \frac{x^2}{2!} - \frac{d\varrho_F}{dx} \frac{x^3}{3!} + \frac{d^2 \varrho_F}{dx^2} \frac{x^4}{4!} - \dots \right),$$

ϱ_F , die Konzentration der freigeladenen Ionen, ist gleich der vorhandenen Konzentration der H-Ionen ϱ_H vermindert um die Konzentration der neutralen Säure ϱ_s . Wir nehmen an, ϱ_s sei konstant und gleich der Außenkonzentration ϱ_0 . Φ erhält dann die Gestalt:

$$\Phi = \varrho_F \varphi = \varrho_F \left\{ -\mathfrak{F} \varphi_0 + 4\pi \mathfrak{F} ex - 4\pi \mathfrak{F}^2 \left[(\varrho_H - \varrho_0) \frac{x^3}{2!} - \frac{d\varrho_H}{dx} \frac{x^3}{3!} + \dots \right] \right\}.$$

3. Das Potential E der Elektrode infolge der von ihr ausgehenden Molekularkräfte:

$$E = -g_E \varrho_E \int \frac{e^{-r/\lambda}}{r} d\tau.$$

Das Integral ist über die ganze Elektrode zu erstrecken.

Zur Auswertung des Integrals wählen wir als $d\tau$ Ringe vom Radius R , der Breite dR und der Dicke dx (vgl. Fig. 3):

$$E = -g_E \varrho_E \iint \frac{e^{-r/\lambda}}{r} 2\pi R dR dx.$$

Da $r^2 = x^2 + R^2$ und $r dr = R dR$ bei konstant gehaltenem x , erhält E die Gestalt:

$$E = -g_E \varrho_E \int dx \int \frac{e^{-r/\lambda}}{r} 2\pi r dr.$$

Ist die Elektrode hinreichend groß, sind die Integrale von $r = x$ bis $r = \infty$ und von $x = x_a$ bis $x = \infty$ zu erstrecken:

$$\begin{aligned} E &= -g_E \varrho_E \int_{x_a}^{\infty} dx \int_x^{\infty} \frac{e^{-r/\lambda}}{r} 2\pi r dr = -2\pi g_E \varrho_E \int_{x_a}^{\infty} dx \int_x^{\infty} e^{-r/\lambda} dr \\ &= +2\pi g_E \varrho_E \int_{x_a}^{\infty} \lambda e^{-\lambda/x} dx = -2\pi g_E \varrho_E e^{-x_a/\lambda}. \end{aligned}$$

Im Innern der Elektrode beträgt es:

$$E_i = -2\pi \lambda^2 \varrho_E g_E (2 - e^{+x_a/\lambda}).$$

Damit sind die einzelnen Potentiale berechnet. Ehe wir zum Zusammensetzen des Integrals schreiten können, müssen wir uns über den Integrationsbereich klar werden. Die Integration hat sich über den ganzen Bereich zu erstrecken, in dem die ϱ merkliche Werte haben. Hierzu gehört auch das Innere der Elektrode. Vom Wasserstoff ist ein sehr starkes Eindringen in die Elektrode erwiesen; das gleiche vom Lösungsmittel, wenn auch in viel geringerem Maße (vgl. Fig. 2) anzunehmen, ist nach Analogie plausibel. Das elektrische Feld erstreckt sich nicht in die metallene Elektrode.

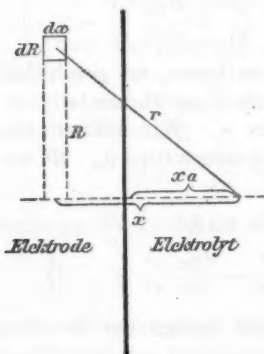


Fig. 3.

Um den Sprung des analytischen Ausdruckes für das Elektrodenpotential E , die Glieder $H = F - \mu + \varrho (\partial F / \partial \varrho)$ und das elektrische Potential $\Phi = \int \varrho_F \varphi$ später nicht zu übersehen, zerlegen wir für diese Glieder den Integrationsbereich in zwei Teile, die durch die Unstetigkeitsebene $x = 0$ geschieden werden.

Die vollständige Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{F} = & \delta \int_{-\infty}^{+\infty} - (\varrho_{\text{H}_2\text{O}} g_{\text{H}_2\text{O}} + \varrho_{\text{H}_2} g_{\text{H}_2} + \varrho_{\text{H}} g_{\text{H}}) \\ & (g_{\text{H}_2\text{O}} \sum (\text{H}_2\text{O}) + g_{\text{H}_2} \sum (\text{H}_2) + g_{\text{H}} \sum \text{H}) dx \\ & + \delta \int_0^{+\infty} [\varrho_{\text{H}_2\text{O}} (F_{1a} - \mu_1) + \varrho_{\text{H}_2} (F_{2a} - \mu_2) + \varrho_{\text{H}} (F_{3a} - \mu_3)] \\ & + (\varrho_{\text{H}_2\text{O}} g_{\text{H}_2\text{O}} + \varrho_{\text{H}_2} g_{\text{H}_2} + \varrho_{\text{H}} g_{\text{H}}) 2\pi\lambda^2 \varrho_E g_E e^{-x/\lambda} \\ & + \mathfrak{F}(\varrho_{\text{H}} - \varrho_0) \varphi_0 - ex + 4\pi\mathfrak{F}^2(\varrho_{\text{H}} - \varrho_0) \\ & \left[(\varrho_{\text{H}} - \varrho_0) \frac{x^3}{2!} - \frac{d\varrho_{\text{H}}}{dx} \frac{x^3}{3!} + \dots \right] dx \\ & + \delta \int_{-\infty}^0 [\varrho_{\text{H}_2\text{O}} (F_{1i} - \mu_1) + \varrho_{\text{H}_2} (F_{2i} - \mu_2) + \varrho_{\text{H}} (F_{3i} - \mu_3) \\ & + (\varrho_{\text{H}_2\text{O}} g_{\text{H}_2\text{O}} + \varrho_{\text{H}_2} g_{\text{H}_2} + \varrho_{\text{H}} g_{\text{H}}) 2\pi\lambda^2 (2 - e^{+x_0/\lambda}) \varrho_E g_E] dx = 0. \end{aligned}$$

Hierzu tritt die Bedingung: An der Oberfläche der Elektrode wird durch Entladung der Ionen dauernd für Gleichgewicht zwischen Ionen und molekularen Wasserstoff gesorgt:

$$(H)^2 = k(H_2).$$

4. Ausführung der Variation.

Die Ausführung der Variation ergibt neben $\delta\varrho$ proportionalen Gliedern solche von der Form

$$\varrho \delta \frac{d^n \varrho}{dx^n}, \quad \varrho x^{n+2} \delta \frac{d^n \varrho}{dx^n} \quad \text{und} \quad \varrho \frac{d^n \varrho}{dx^n} \delta x^{n+2}.$$

Da nur die $\delta\varrho$ unabhängige Variationen sind, müssen die Glieder durch partielle Integration auf die Form $\Pi(x, \varrho) d\varrho$ gebracht werden.

Dabei ist die Integration unter Berücksichtigung der Unstetigkeit in $x = 0$ nur über die angegebenen Bereiche zu erstrecken.

$$(1) \quad \int \varrho \delta \frac{d^n \varrho}{dx^n} dx, \quad \text{Bereich: } -\infty \text{ bis } +\infty.$$

Zur Umformung von $\int_{-\infty}^{+\infty} \varrho \delta \frac{d^n \varrho}{dx^n} dx$ benutzen wir die Vertauschbarkeit von Variation und Differentiation und schreiben:

$$\delta \frac{d^n \varrho}{dx^n} dx = \frac{d}{dx} \delta \frac{d^{n-1} \varrho}{dx^{n-1}} dx = d \delta \frac{d^{n-1} \varrho}{dx^{n-1}}.$$

Das Integral wird zu

$$\int \varrho \delta \frac{d^n \varrho}{dx^n} dx = \left[\varrho \delta \left(\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \right) \right]_1^2 - \int \frac{d\varrho}{dx} \delta \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} dx.$$

[. . .] $\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}$ verschwindet, da $\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}$ sowohl an der Stelle 1 (bei $-\infty$) als an der Stelle 2 (bei $+\infty$) verschwindet. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens erhalten wir endlich:

$$\int \varrho \delta \left(\frac{d^n \varrho}{dx^n} \right) dx = (-1)^n \int \frac{d^n \varrho}{dx^n} \delta \varrho dx, \\ (2) \quad \int \varrho \frac{x^{n+2}}{n+2!} \delta \left(\frac{d^n \varrho}{dx^n} \right) dx, \quad \text{Bereich: } 0 \text{ bis } +\infty.$$

Der Ausdruck

$$\int_0^{+\infty} \varrho \frac{x^{n+2}}{n+2!} \delta \left(\frac{d^n \varrho}{dx^n} \right) dx$$

wird nach demselben Verfahren umgeformt. Die Klammerausdrücke verschwinden, da an der Grenze 2 ($x=\infty$) wieder die $\frac{d^{n-1} \varrho}{dx^{n-1}}$ verschwinden. An der Grenze 1 ($x=0$) verschwinden weder die ϱ noch die $\delta \left(\frac{d^{n-1} \varrho}{dx^{n-1}} \right)$. Die Variationen selbst verschwinden aber, da sie alle x proportional sind. Für das einzelne Glied erhalten wir

$$\int_0^{+\infty} \varrho \frac{x^{n+2}}{n+2!} \delta \left(\frac{d^n \varrho}{dx^n} \right) dx = (-1)^n \int_0^{\infty} \frac{d^n}{dx^n} \left(\varrho \frac{x^{n+2}}{(n+2)!} \right) d\varrho dx, \\ (3) \quad \int \varrho \frac{d^n \varrho}{dx^n} \delta \frac{x^{n+2}}{n+2!}, \quad \text{Bereich: } 0 \text{ bis } +\infty.$$

Zur Umformung des dritten Gliedes benutzen wir ebenfalls die Vertauschung von Variation und Differentiation.

$$\frac{d}{dx} \delta \frac{x^{n+2}}{(n+2)!} dx = \delta \frac{x^{n+1}}{n+1!} dx, \\ \int_0^{+\infty} \varrho \frac{d^n \varrho}{dx^n} \delta \frac{x^{n+2}}{n+2!} dx = \left[\left(\int_1^{\infty} \varrho \frac{d^n \varrho}{dx^n} dx \right) \delta \frac{x^{n+2}}{n+2!} \right] \\ - \int_0^{+\infty} \left(\int_x^{\infty} \varrho \frac{d^n \varrho}{dx^n} dx \right) \delta \frac{x^{n+1}}{n+1!} dx.$$

Die Klammer $\left[\begin{smallmatrix} 2 \\ \cdot \cdot \cdot \end{smallmatrix} \right]$ verschwindet, da für die Grenze 1 ($x=0$) δx verschwindet (die Elektrode wird nicht verschoben), für die Grenze 2 ($x=\infty$) verschwindet

$$\int_{x=\infty}^{\infty} \rho \frac{d^n \varphi}{dx^n} dx.$$

Durch Fortsetzung des Verfahrens erhalten wir, wenn wir

$$\int_x^{\infty} \rho \frac{d^n \varphi}{dx^n} dx = J_n^1, \quad \int_x^{\infty} dx \int_x^{\infty} \rho \frac{d^n \varphi}{dx^n} dx = J_n^2,$$

$$\int_x^{\infty} dx \int_x^{\infty} dx \int_x^{\infty} \rho \frac{d^n \varphi}{dx^n} dx = J_n^3 \dots$$

abkürzen:

$$(-1)^{n+1} \int J_n^{n+1} \delta x dx = (-1)^{n+2} \int J_n^{n+2} \delta \frac{dx}{dx} dx = 0.$$

Alle δx^n proportionalen Glieder verschwinden.

Einzeln muß noch die Umformung des Gliedes $4\pi \rho_F \delta \varphi$ behandelt werden. e war definiert durch $e = d\varphi/dx$. Durch einmal nach x differenzieren, erhält man

$$\frac{de}{dx} = \Delta \varphi = -4\pi \rho_x, \quad e = - \int_0^{\infty} 4\pi \rho_x dx.$$

e ist also die gesamte zwischen x und unendlich liegende Ladung (in Übereinstimmung mit $e_{x=0} = 4\pi \cdot \text{Flächenladung auf der Elektrode}$).

Die umzuformende Variation erhält die Gestalt:

$$(4\pi \delta)^2 \int \rho_H x \int_x^{\infty} \delta \rho_F dx.$$

Durch partielle Integration erhält man

$$(4\pi \delta)^2 \left[\int_1^{\infty} \rho_F x dx \int_x^{\infty} \delta \rho_F dx \right] - 4\pi \delta^2 \int \left(\int_x^{\infty} \rho_F x dx \right) \delta \rho_H dx.$$

Der Klammersausdruck

$$4\pi \delta^2 \left[\int_1^{\infty} \rho_F x dx \int_x^{\infty} \delta \rho_H dx \right]$$

verschwindet. Der Wert an der Grenze 2 ($x = \infty$) verschwindet, da dort ρ_F dauernd Null ist. Der Wert an der Grenze 1 ($x = 0$) tut das gleiche, da die Flächenladung auf der Elektrode gerade so groß ist, wie die negative Gesamtladung der freigeladenen Ionen. Dies ist eine Folge der bisher noch nicht verwandten Bedingung, daß $\varphi_{(x=\infty)} = 0$ sein soll.

Kürzen wir $\int_x^\infty \rho_F x dx$ mit $R(x)$ ab, ergibt die Umformung:

$$4\pi \mathfrak{F} \int \rho x \delta e = - (4\pi \mathfrak{F})^2 \int R(x) \delta \rho dx$$

Damit sind alle Glieder auf die Form $\Pi(x, \rho) \delta \rho$ gebracht. Die Gleichgewichtsbedingung kann nunmehr in der gewünschten Form

$$\int (\sum k_1 \delta \rho_{H_2O} + \sum k_2 \delta \rho_{H_+} + \sum k_3 \delta \rho_{H_-}) dx = 0$$

zusammengesetzt und in die drei Kraftgleichungen

$$\sum k_1 = 0, \quad \sum k_2 = 0, \quad \sum k_3 = 0$$

aufgespalten werden.

Da es nur darauf ankommt, qualitative Schlüsse zu ziehen — die exakte Durchführung ist noch nicht möglich, da die

$$H = F - \mu - e \frac{\partial F}{\partial \varphi}$$

noch nicht als Funktionen der ρ_{H_2O} , ρ_{H_+} , ρ_{H_-} bekannt sind — vernachlässige ich die voraussichtlich geringe Dichte der H -Ionen gegen die der anderen Komponenten. Berücksichtigt man noch, daß die Summe der aus

$$\int \rho_{H_2O} \delta \frac{d^n \varphi}{dx^n} dx$$

entstandenen Glieder

$$S = \sum \frac{\lambda^{2n+2}}{2n!} \frac{d^{2n} \varphi_{H_2O}}{dx^{2n}} \delta \varphi = \sum (H_2O) \delta \rho_{H_2O},$$

so erhält man folgende drei Gleichgewichtsbedingungen:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_{1e} - 2g_{H_2O} \sum (H_2O) - 2g_{H_2O} g_{H_+} \sum (H_+) \\ \quad + g_{H_2O} 2\pi \lambda^2 \rho_E g_E e^{-x/\lambda} = 0 \\ \text{im Elektrolyt und} \\ H_{1i} - 2g_{H_2O} \sum (H_2O) - 2g_{H_2O} g_{H_-} \sum (H_-) \\ \quad + g_{H_2O} 2\pi \lambda^2 \rho_E g_E (2 - e^{+x/\lambda}) = 0 \\ \text{im Innern der Elektrode,} \end{array} \right.$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_{2a} - 2 g_H g_{H_2O} \sum H_2O - 2 g_{H_2}^2 \sum H_2 \\ \quad + g_{H_2} 2 \pi \lambda^2 \varrho_E g_E e^{-x/\lambda} = 0 \\ \quad \text{im Elektrolyt und} \\ H_{2i} - 2 g_H g_{H_2O} \sum (H_2O) - 2 g_{H_2}^2 \sum H_2 \\ \quad + g_{H_2} 2 \pi \lambda^2 \varrho_E g_E (2 - e^{+x/\lambda}) = 0 \\ \quad \text{im Innern der Elektrode.} \end{array} \right.$$

Durch zweimaliges Differenzieren und Subtrahieren kann man die Gleichungen wesentlich vereinfachen. Wir setzen zur Abkürzung

$$2 \pi \lambda^2 \varrho_E g_E g_{H_2O} = m_{H_2O}, \quad 2 \pi \lambda^2 \varrho_E g_E g_{H_2} = m_H,$$

und setzen für die Abkürzung H wieder ihren Wert ein

$$H = F + \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \mu_1:$$

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_{1a} + \varrho_{H_2O} \frac{\partial F_{1a}}{\partial \varrho_{H_2O}} - \mu_1 - g_{H_2O}^2 \lambda \frac{d^3 \varrho_{H_2O}}{dx^3} - 2 g_{H_2} g_{H_2O} \lambda^2 \varrho_{H_2} \\ \quad = \lambda^2 \frac{d^3 F_{1a}}{dx^3} + \lambda^2 \frac{d^2}{dx^2} \varrho_{H_2O} \frac{\partial F_{1a}}{\partial \varrho_{H_2O}} \\ \quad \text{im Elektrolyt und} \\ F_{1i} + \varrho_{H_2O} \frac{\partial F_{1i}}{\partial \varrho_{H_2O}} - \mu_1 - g_{H_2O}^2 \lambda \frac{d^3 \varrho_{H_2O}}{dx^3} - 2 g_{H_2} g_{H_2O} \lambda^2 \varrho_{H_2} \\ \quad + 2 m_{H_2O} = \lambda^2 \frac{d^3 F_{1i}}{dx^3} + \lambda^2 \frac{d^2}{dx^2} \varrho_{H_2O} \frac{\partial F_{1i}}{\partial \varrho_{H_2O}} \\ \quad \text{im Innern des Elektrolyten,} \end{array} \right.$$

und die beiden entsprechenden Gleichungen (2').

Die F sind nur Funktionen von ϱ_{H_2O} , ϱ_{H_2} , ϱ_H der Temperatur und dem thermischen Druck Θ . Sie sind mit Hilfe von der Waalsscher Annäherungsgesetze berechenbar. Führen wir die Differentiationen:

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\partial F}{\partial \varrho} \frac{d\varrho}{dx} \quad \text{und} \quad \frac{d^2 F}{dx^2} = \frac{\partial F}{\partial \varrho} \frac{d\varrho^2}{dx^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2$$

aus, so erhalten wir gewöhnliche gekoppelte Differentialgleichungen zweiter Ordnung zur Bestimmung der ϱ als Funktionen von x .

Grenzbedingungen sind zu diesen vier Differentialgleichungen zweiter Ordnung acht nötig, sie lauten:

Für die in der Elektrode gültigen Differentialgleichungen

$$\text{für } x = -\infty: \varrho_{H_2} = 0,$$

$$\varrho_{H_2} = c_1 \text{ (z. B. für Platin),}$$

$$\varrho_{H_2O} = 0,$$

$$\text{für } x = 0: \varrho_{H_2} = k(\varrho_{H_2})^2,$$

$$\varrho_{H_2O a} = \varrho_{H_2O i} \text{ und } \frac{d\varrho_{H_2O a}}{dx} = \frac{d\varrho_{H_2O i}}{dx}.$$

Für die im Elektrolyten gültigen Differentialgleichungen

$$\text{für } x = +\infty: \varrho_{H_2} = 0,$$

$$\varrho_{H_2O} = \varrho_a,$$

$$\text{für } x = 0: \varrho_{H_2} = k(\varrho_{H_2})^2,$$

$$\varrho_{H_2O i} = \varrho_{H_2O a} \text{ und } \frac{d\varrho_{H_2O i}}{dx} = \frac{d\varrho_{H_2O a}}{dx}.$$

Die dritte Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} -2g_H g_{H_2O} \sum (H_2O) + m_H e^{-x/\lambda} + \mathfrak{F}\varphi_0 = G(x, \varrho) - H_{3a} \\ \quad \text{im Elektrolyt und} \\ -2g_H g_{H_2O} \sum (H_2O) + 2m_H (2 - e^{-x/\lambda}) = -H_{3i} \text{ oder:} \\ F_{3i} + \varrho_H \frac{\partial F_{3i}}{\partial \varrho_H} - \mu_3 - 2g_H g_{H_2O} \lambda^2 \varrho_{H_2O} \\ + 2m_H = \lambda^2 \frac{\partial F}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dx^2} + \lambda^2 \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2 + \lambda^2 \frac{d^3}{dx^3} \left(\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} \right) \\ \quad \text{innerhalb der Elektrode.} \end{array} \right.$$

Die Funktion $G(x, \varrho)$ in der ersten Gleichung (3) faßt alle von x , ϱ_H , $d\varrho_H/dx$ abhängigen Glieder zusammen:

$$\begin{aligned} G(x, \varrho) &= 4\pi \mathfrak{F} e x - (4\pi \mathfrak{F})^2 R \\ &\quad - (4\pi \mathfrak{F})^2 \left[\varrho_F \frac{x^2}{2!} - \frac{d\varrho_F}{dx} \frac{x^3}{3!} + \frac{d^2 \varrho_F}{dx^2} \frac{x^4}{4!} - \dots \right] \\ &\quad - \sum (-1)^n \frac{d}{dx^n} \left(\varrho_F \frac{x^{n+2}}{n+2!} \right). \end{aligned}$$

Ihre einfache physikalische Bedeutung wird später gezeigt werden.

Damit sind die allerdings etwas langwierigen Vorarbeiten erledigt. Sie waren, wie bereits auseinandergesetzt, nicht zu umgehen.

Sowohl die Beantwortung der Frage nach der Überspannung wie auch die Ermittlung des Verlaufes der Elektrokapillarkurve wird mit Hilfe unserer drei Gleichgewichtsbedingungen nur noch geringe Mühe verursachen.

B. Anwendung auf das Problem der Überspannung.

Die Überspannung war uns definiert als diejenige Spannung φ_0 , bei der das Gleichgewicht beginnt labil zu werden. Die Gleichung zu ihrer Berechnung erhalten wir durch Nullsetzen der zweiten Variation. Diese Rechnung können wir uns aber durch folgende Überlegung sparen: Die Funktion $G(x, \varphi)$ ist charakteristisch für die Kurve $\varphi_H(x)$. Kennt man ihren Verlauf und die nötigen Anfangsbedingungen, so ist $\varphi_H(x)$ eindeutig bestimmt. Ihr Verlauf ist nach der Gleichgewichtsbedingung (3) durch den Ausdruck

$$-2g_H g_{H_2O} \sum (H_2O) + m_H e^{-x/\lambda} + \mathfrak{F} \varphi_0,$$

also im wesentlichen durch die Versuchsbedingungen: Molekularkraftfeld des Wassers, der Elektrode und Potentialdifferenz gegeben.

Kurve 1 in Fig. 4 stelle $G(x, \varphi)$ für den Fall eben noch stabilen Gleichgewichtes dar. Das Experiment zeigt uns, daß

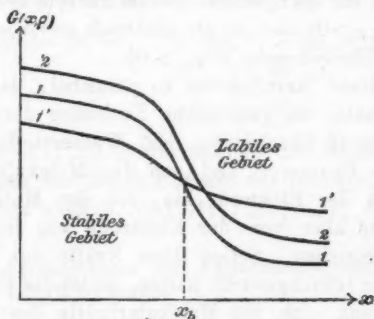


Fig. 4.

bei weiterer Steigerung der Spannung das Gleichgewicht labil wird. Kurve 2 stellt dann ein $G(x, \varphi)$ dar, das einem labilen Gleichgewicht entspricht (Kurve 2 entsteht nämlich aus 1 durch Vergrößern der Spannung um $\delta \varphi_0$). Da nur $G(\varphi, x)$

die zur Untersuchung des Gleichgewichtes zu variierende Größe φ_H enthält, ist es gleichgültig, ob man die benachbarte Kurve 2 nur durch Vergrößern von φ um $\delta\varphi$ oder durch eine geeignete Variation anderer Versuchsbedingungen erhält. Es wird also jede oberhalb 1 liegende Kurve einem labilen Gleichgewicht entsprechen, gleichgültig, durch welche Variation der Versuchsbedingungen sie entstanden ist. Analog gilt: Jede unterhalb 1 liegende Kurve ist sicher stabil. Von Kurven $G(x, \varphi)$, die 1 schneiden, wissen wir nicht, ob sie stabil oder labil sind. Sie können beides sein, sie können drittens den Grenzfall des eben noch stabilen Gleichgewichtes darstellen. Der Schnittpunkt zweier solcher Grenzkurven liege über $x = x_b$. Die Variation der Versuchsbedingungen, die eine Grenzkurve 1 gerade in eine benachbarte Grenzkurve 1' überführt, muß so eingerichtet sein, daß G im Punkte x_b seinen Wert nicht ändert.

$$-\delta 2g_H g_{H_2O} \sum (H_2O) + \delta m_H e^{-x_b/k} + \delta \tilde{v} \varphi_0 = 0.$$

Da wir uns bei allen Variationen, die dieser Bedingung genügen, auf Grenzkurven befinden, ist φ_0 die jeweilige Überspannung. Die Gleichung sagt uns:

Wenn man die spezifischen Molekularkräfte des Elektrolyten vergrößert ($\delta g_{H_2O} > 0$) oder die der Elektrode verringert ($\delta m_H < 0$), so wächst die Überspannung ($\delta \varphi_0 > 0$).

Das erhaltene Resultat ist so plausibel, daß man versucht sein könnte, es ganz ohne Rechnung durch folgenden qualitativen Schluß abzuleiten: Ein Wasserstoffion wird von der angelegten Spannung und von den Molekularkräften der Elektrode nach der Elektrode hin, von den Molekularkräften des Elektrolyten aber von der Elektrode weg ins Innere des Elektrolyten getrieben. Sollen diese Kräfte das Ion dauernd im indifferenten Gleichgewicht halten, so ist die Überspannung zu erhöhen, wenn sich die Molekularkräfte des Elektrolyten erhöhen oder der Elektrode erniedrigen. Daß die hierbei nicht berücksichtigten thermischen Drucke, Lageveränderungen usw. den Schluß nicht umstoßen, ist allerdings von vornherein nicht zu erkennen.

Um diese beiden Resultate unserer Rechnung, die die Abhängigkeit der Überspannung von den verschiedensten Ver-

suchsbedingungen angeben¹⁾, experimentell prüfen zu können, müssen wir, da die Molekularkräfte selbst der direkten Messung nicht zugänglich sind, andere physikalische Konstanten aufsuchen, die leicht gemessen werden können und aus diesen die Größe der Molekularkräfte berechnen. Hierzu eignen sich die Kapillarkonstanten.

Wir können sie ebenfalls mit Hilfe unserer Gleichgewichtsbedingungen berechnen.

Van der Waals definiert die Kapillarkonstante σ als Energieüberschuß über die homogene Phase durch die Gleichung:

$$\sigma = \int \rho dx (\varepsilon - \tau_1 \eta - p_1 V - \mu_1)^2,$$

worin ε die unter Berücksichtigung der molekularen Anziehungskräfte und des elektrischen Feldes berechnete innere Energie, p_1 der äußere Druck, μ_1 das thermodynamische Potential der homogenen Phase ist. Wir haben diese Gleichung zunächst auf ein dreikomponentiges System zu erweitern:

$$\sigma = \int [\rho_{\text{H}_2\text{O}} (\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \tau_1 \eta_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2\text{O}} V_1 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}) + \rho_{\text{H}_2} (\dots) + \rho_{\text{H}} (\dots)] dx.$$

Setzen wir den Wert für μ_1 ein, erhalten wir

$$\sigma = \int [\rho_{\text{H}_2\text{O}} (-\psi_1 - \dots + \Delta p_1 V_1 + g_{\text{H}_2\text{O}}^2 \lambda^2 \rho_{\text{H}_2\text{O}}) + \rho_{\text{H}_2} (-\psi_2 - \dots + \Delta p_2 V_2) + \rho_{\text{H}} (-\psi_3 - \dots + \Delta p_3 V_3)] dh,$$

worin $-\psi_1 - \dots = \mathfrak{S}$ die Summe der Glieder bedeutet, die dem Ausdruck der freien Energie der homogenen Phase hinzugefügt werden mußten, und $\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3$ die Differenz des

1) Bei Veränderungen der Versuchsbedingungen wird sich auch $\sum(\text{H}_2\text{O})$ um $\delta \sum(\text{H}_2\text{O})$ ändern,

$$\delta \sum(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\partial}{\partial m_{\text{H}}} \sum(\text{H}_2\text{O}) \delta m_{\text{H}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \sum(\text{H}_2\text{O}) \delta \varphi$$

stört unsere Schlüsse nicht, da sowohl

$$\frac{\partial}{\partial m_{\text{H}}} \sum(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{als} \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \sum \text{H}_2\text{O}$$

negativ ist.

2) van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. 13. p. 679. 1894.

äußeren Partialdruckes und des thermischen Partialdruckes der betreffenden Komponente.

Diese Differenz berechnet sich (vgl. p. 696) aus der Gleichung

$$\Delta p V \delta \varrho = \varrho \delta \mathfrak{E}.$$

Die Ausführung der Variationen, die bereits zur Ableitung der Gleichgewichtsbedingung durchgeführt wurden, ergaben für $\varrho \delta \mathfrak{E}$ einen $\delta \varrho$ proportionalen Ausdruck, den ich zusammenfassend mit $\mathfrak{E}'(\varrho) \delta \varrho$ bezeichnen will. Setzt man den Wert für $\Delta p V$ ein, erhält man

$$\sigma = \int \varrho_{H_2O} (\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_1') - (g_{H_2O} \varrho_{H_2O})^2 \lambda^2 + \varrho_{H_2} (\mathfrak{E}_2 + \mathfrak{E}_2') + \varrho_H (\mathfrak{E}_3 + \mathfrak{E}_3') dx.$$

Die Klammern sind identisch mit den Klammern von $\delta \varrho_{H_2O} \dots$, wenn man die H streicht. Wir erhalten also für σ_E , die Kapillarspannung an der Elektrodenoberfläche:

$$\begin{aligned} \sigma_E = & \int_0^\infty \left\{ \varrho_F (2 g_H g_{H_2O} \sum (H_2O) - m_H e^{-x/\lambda} - \mathfrak{F} \varphi_0 + G(x, \varrho) \right. \\ & + \varrho_{H_2} (2 g_{H_2} g_{H_2O} \sum (H_2O) + 2 g_{H_2}^2 \sum (H_2) - m_{H_2} e^{-x/\lambda} \\ & + \varrho_{H_2O} (2 g_{H_2O}^2 (\sum (H_2O) - \lambda^2 \varrho_{H_2O}) + 2 g_{H_2O} g_{H_2} \sum (H_2) \\ & \left. - m_{H_2O} e^{-x/\lambda} \right\} dx \\ & + \int_{-\infty}^0 \left\{ \varrho_{H_2} (2 g_{H_2} g_{H_2O} \sum (H_2O) + 2 g_{H_2}^2 \sum (H_2) - m_H (2 - e^{+x/\lambda}) \right. \\ & \left. + \varrho_{H_2O} (2 g_{H_2O}^2 (\sum (H_2O) - \lambda^2 \varrho_{H_2O}) + 2 g_{H_2O} g_{H_2} \sum (H_2) \right. \\ & \left. - m_{H_2O} (2 - e^{+x/\lambda}) \right\} dx. \end{aligned}$$

Die größten Glieder des Integranten sind die mit ϱ_{H_2O} multiplizierten und die vom elektrischen Wechselwirkungspotential herrührenden. Behalten wir nur diese Glieder in der Formel, werden wir einen einfachen Näherungswert erhalten, der die Beziehung zwischen den Kapillarkonstanten und den Molekularkräften mit hinreichender Genauigkeit angibt:

$$\sigma_E = \int \left[\varrho_F (G(x, \varrho) - \mathfrak{F} \varphi_0) + \varrho_{H_2O} 2 g_{H_2O}^2 (\sum (H_2O) - \lambda^2 \varrho_{H_2O}) - m_{H_2O} M x \right] dx.$$

Für $M(x)$ ist im Bereich $-\infty$ bis 0 der Wert $e^{-x/2}$, von 0 bis $+\infty$ $2 - e^{+x/2}$ einzusetzen.

Die Kapillarspannung σ_{H_2O} an der Grenze zwischen Gas und Lösung können wir nach denselben Prinzipien berechnen. Führen wir die entsprechenden Vernachlässigungen ein, erhalten wir unabhängig von dem an die Lösung grenzenden Gas

$$(b) \quad \sigma_{H_2O} = \int \rho_{H_2O} 2 g_{H_2O} (\sum (H_2O) - \lambda^2 \rho_{H_2O}) dx.$$

Es ist dies übrigens genau der Wert, den van der Waals für die Kapillarkonstante einer Flüssigkeit gegen ihren Dampf findet. Die Gleichung (b) zeigt außerdem, daß $\sum (H_2O) - \lambda^2 \rho_{H_2O}$ stets positiv ist.

σ_{H_2O} kann man jederzeit nach der Steighöhenmethode messen, σ_E ist nur bei Quecksilber direkt meßbar, bei Elektroden aus festem Metall muß man den Randwinkel ϑ der Fig. 1 zu Hilfe nehmen, um Veränderungen von σ_E zu konstatieren.

Die Formeln (a) und (b) zeigen:

Mit wachsendem σ_{H_2O} wachsen die Molekularkräfte der Lösung. Mit wachsendem ϑ nimmt σ_E zu oder σ_{H_2O} ab oder es geschieht beides. σ_E wächst aber bei festgehaltener Polarisierung der Elektrode mit den Molekularkräften der Lösung und sinkt mit den wachsenden Molekularkräften der Elektrode. Vergleicht man die aufgestellte Beziehung zwischen ϑ und σ_{H_2O} und den Molekularkräften mit den auf p. 700 dargestellten Folgerungen der Gleichgewichtsbedingungen, so erhält man

Mit wachsendem σ_{H_2O} wächst die Überspannung.

Mit wachsendem ϑ wächst ebenfalls die Überspannung.

C. Anwendung auf das Problem der Elektrokapillarität.

Die Formel für die Kapillarspannung an der Elektrode besteht im wesentlichen aus zwei Gliedern:

$$\begin{aligned} \sigma_E = & \int \rho_F (G(x, \rho) - \vartheta \varphi_0) dx \\ & + \int 2 \rho_{H_2O} g_{H_2O} (\sum H_2O - \lambda^2 \rho_{H_2O}) dx. \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit des ersten Gliedes von φ zu erkennen, verursacht die kleinere Mühe. Wir brauchen uns nur seine

Entstehung noch einmal zu vergegenwärtigen, es war berechnet aus

$$\int \{ \varphi \mathfrak{F} \varrho_F + (p_1 - \Theta) v \varrho_F \} dx,$$

$\varrho_F v$ ist nach Definition gleich eins, $p_1 - \Theta$ der Zusatzdruck, um den der thermische Partialdruck Θ unter Wirkung des elektrischen Feldes erhöht wird, ist die Maxwellsche Spannung $(1/8\pi) \mathfrak{E}^2$ (\mathfrak{E} bedeutet elektrische Feldstärke). Das erste Glied (I) lautet dann:

$$I = \int \left(- \varrho_F \mathfrak{F} \varphi + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \right) dx.$$

Setzt man für $\mathfrak{F} \varrho_F = -1/4\pi \Delta \varphi$ ein und formt man $-\varphi \Delta \varphi$ durch partielle Integration um (das Oberflächenintegral schiebt man, wie üblich, in die Unendlichkeit ab, wo es verschwindet), so erhält man

$$- \frac{1}{4\pi} (V\varphi)^2 = - \frac{1}{4\pi} \mathfrak{E}^2.$$

Das Glied I bekommt dann einen rein quadratischen Integranden:

$$I = - \int \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 dx.$$

Den Wert des zweiten Gliedes

$$II = \int \varrho_{H_2O} 2 g_{H_2O} (\sum (H_2O) - \lambda^2 \varrho_{H_2O}) dx$$

können wir erst ermitteln, wenn wir uns einigen Überblick über den Verlauf von $2 (\sum (H_2O) - \lambda^2 \varrho_{H_2O})$ verschafft haben. Wir müssen zu diesem Zweck die Differentialgleichung für ϱ_{H_2O}

$$F + \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \mu_1 - g_{H_2O} \lambda^4 \frac{d^2 \varrho}{dx^2} - 2 g_H g_{H_2O} \lambda^2 \varrho_H = \lambda^2 \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2 + \lambda^2 \frac{\partial F}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dx^2} + \frac{d^3}{dx^3} \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho}$$

wenigstens qualitativ lösen. Wir integrieren sie zunächst ohne Berücksichtigung des Koppelungsgliedes $-2 g_H g_{H_2O} \lambda^2 \varrho_H$ und korrigieren die Lösung dann mit Hilfe dieses Gliedes. Erst durch diese Korrektur wird in die Funktion $\varrho_{H_2O}(x)$ und weiter in σ_E die Polarisation als Parameter hereinkommen.

Da es sich nun um eine qualitative Betrachtung handelt, nehmen wir für den thermischen Druck, für den wir nach van der Waals¹⁾ eigentlich ein Gesetz von der Form

$$\frac{RT}{v-b} = \Theta_1 b = b_1 (1-x)^2 + 2 b_1 b_2 x (1-x) + b_2 x^2$$

einsetzen müßten, einfach die Gültigkeit von $\Theta = RT/v$ an.

Die Annäherung dürfte übrigens in unmittelbarer Nähe der Elektrode, wo infolge der starken Wasserstoffkonzentration der Zustand ein halb und halb gasförmiger ist, gar nicht so schlecht sein.

Die Differentialgleichung für ϱ_{H_2O} lautet dann

$$\begin{aligned} RT \ln \varrho + RT - \mu_1 - g_{H_2O}^2 \lambda^4 \frac{d^2 \varrho}{dx^2} - 2 g_{H_2O} g_{H_2O} \lambda^2 \varrho_{H_2} \\ = - \lambda^2 \frac{RT}{\varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2 + \lambda^2 \frac{RT}{\varrho} \frac{d^2 \varrho}{dx^2}, \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \varrho}{dx^2} \left(\lambda^2 \frac{RT}{\varrho} + g_{H_2O}^2 \lambda^4 \right) - \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2 \lambda^2 \frac{RT}{\varrho^2} \\ = RT \left(\ln \varrho + 1 - \frac{\mu_1}{RT} \right) - 2 g_{H_2O} g_{H_2} \lambda^2 \varrho_{H_2}, \end{aligned}$$

oder unter Einführung von Abkürzungen übersichtlicher:

$$\frac{d^2 \varrho}{dx^2} (1 + f\varrho) - \frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2 = \frac{1}{\lambda^2} \left(\ln \frac{\varrho}{\varrho_a} - b \right) \varrho - c \varrho \varrho_{H_2}.$$

ϱ_a ist die konstante Außenkonzentration des Wassers im elektrolytischen Troge. Die strenge Lösung dieser Differentialgleichung, die weder konstante Koeffizienten hat noch linear ist, ist mir nicht gelungen. Wir können aber unser Ziel, die Kenntnis des qualitativen Verlaufes von ϱ als Funktion von x erreichen, wenn wir die Integration zeichnerisch ausführen. Besonders einfach wird das gelingen, wenn wir die Kurve von $\varrho = 0$ und von $\varrho = \varrho_a$ aus beginnen und das fehlende Mittelstück interpolieren. Das Korrektionsglied $c \varrho \varrho_{H_2}$ berücksichtigen wir zunächst nicht.

1. $\varrho \sim 0$. Für kleine Werte von ϱ wird das $1/\varrho$ proportionale Glied:

$$\frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)^2 \text{ das Glied } \frac{d^2 \varrho}{dx^2} (1 + f\varrho)$$

1) van der Waals, Kontinuität 2. p. 3.

bei weitem überwiegen. In der Nähe von $\varrho = 0$ kann man mit guter Annäherung die Differentialgleichung vereinfachen zu

$$\frac{d\varrho}{dx} = \frac{\varrho}{\lambda} \sqrt{-\ln \varrho + b}; \quad \frac{dx}{d\varrho} = \frac{\lambda}{\sqrt{-\ln \varrho + b}}.$$

Das reelle Stück der Kurve $\varrho \sqrt{-\ln \varrho + b}$ hat bei $\varrho = 0$ ein Minimum, bei

$$\varrho = \varrho_a b^{-b+1/2} \sim \frac{1}{2} \varrho_a e^{-b}$$

ein Maximum und nimmt bei $\varrho = \varrho_a e^{-b}$ wieder den Wert Null an. Kurve 1, Fig. 5, gibt den Verlauf von

$$\frac{\varrho}{\lambda} \sqrt{-\ln \varrho + b}$$

an, Kurve 2 von

$$\frac{dx}{d\varrho} = \frac{\lambda}{\varrho} \frac{1}{\sqrt{-\ln \varrho + b}},$$

die Integration der Kurve liefert x als Funktion von ϱ in der Umgebung von $\varrho = 0$. Die Integralkurve hat die Gestalt Kurve 3 (Fig. 5).

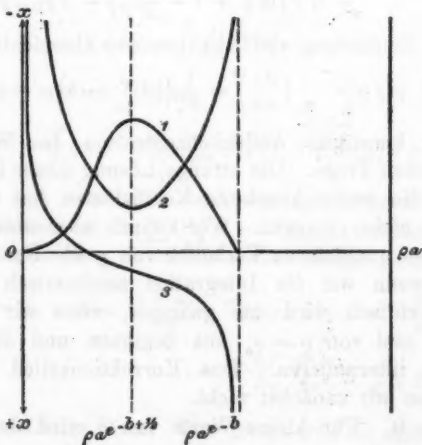


Fig. 5.

2. $\varrho = \varrho_a$. Für $\varrho \sim \varrho_a$ ist sowohl $d\varrho/dx$ wie $d^2\varrho/dx^2$ klein. Jetzt ist $(d\varrho/dx)^2$ als Quadrat einer kleinen Größe zu

vernachlässigen. Die Differentialgleichung vereinfacht sich am anderen Ende der Kurve zu

$$\frac{d^2 \varrho}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\ln \frac{\varrho}{\varrho_a} - b}{1 + f\varrho} \varrho.$$

Die Kurve $\varrho (\ln(\varrho/\varrho_a) - b)$ hat den durch Kurve 1, Fig. 6 skizzierten Verlauf. Die Division mit $1 + f\varrho$ verschiebt die

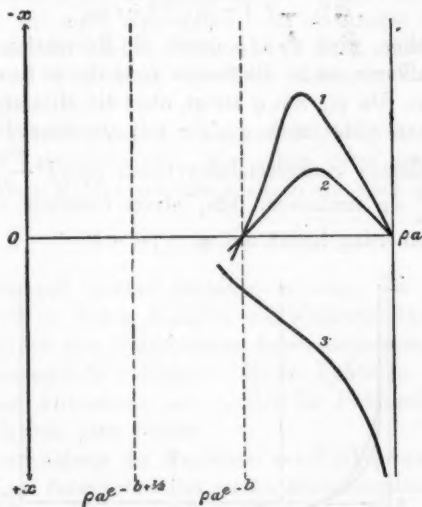


Fig. 6.

Extreme etwas nach ϱ_a hin (Kurve 2). Ein Nullpunkt der Kurve liegt bei $\varrho = \varrho_a e^{-b}$. Die Krümmung der Kurve $\varrho(x)$ steigt zunächst mit abnehmendem ϱ , bei $\varrho = \varrho_a e^{-b}$ liegt ein Wendepunkt. Die Integralkurve hat die Gestalt 3. Die Interpolation der beiden nur in der Nähe von $\varrho \sim 0$ und $\varrho \sim \varrho_a$ streng gültigen Kurven zeigt die ausgezogene Kurve in Fig. 7.

Die Lage der Elektrode ($x = 0$) im Kurvenbild wäre durch Ermittlung der Integrationskonstanten zu gewinnen. Sie liegt etwa an der in Fig. 7 angegebenen Stelle.

Nun haben wir noch die ermittelte Kurve durch das Koppelungsglied $c\varrho\varrho_H$ zu korrigieren. Die Vornahme der

Korrektur bei $x=0$ genügt, um den Einfluß dieses Gliedes zu erkennen. Für $x=0$ ergab die Differentialgleichung in der abgekürzten Form

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{\lambda}{\varphi} \frac{1}{\sqrt{-\ln \varphi + b}}$$

die bessere Annäherung. Das Korrektionsglied ergibt

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{\lambda}{\varphi} \frac{1}{\sqrt{-\ln \varphi + b + c \varphi_{H_2}}}$$

Wie wir sehen, wird $dx/d\varphi$ durch die Korrektur verkleinert. Die Integralkurve ist in die flacher verlaufende Kurve 2, Fig. 7 umzuändern. Da φ_{H_2} mit φ steigt, ohne ein Minimum bei $\varphi=0$ zu haben, so steigt auch $d\varphi/dx$ mit zunehmendem φ . Das Glied II, dessen einflußreichstes Glied $\varphi_{H_2 O} \lambda^4 \frac{d^2 \varphi_{H_2 O}}{dx^2} dx$ sich in $-\lambda^4 \frac{d\varphi}{dx} d\varphi$ umformen läßt, steigt ebenfalls monoton, in erster Annäherung linear mit φ .

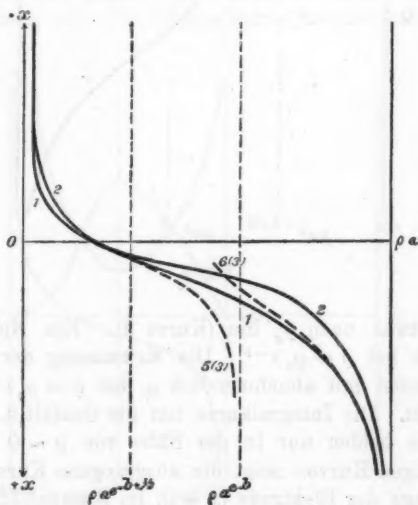


Fig. 7.

Für die Elektrokapillarkurve gilt angenähert:

$$\sigma_K = c - a \varphi^2 + \beta \varphi.$$

Das lineare Glied $\beta \varphi$ wurde unter der Voraussetzung erhalten, daß die Träger der Ladung in der Übergangsschicht Wasserstoffionen seien. Im allgemeinen ist das nicht der Fall. Es werden meist genügend Metallionen, die von der Elektrode aus in Lösung gingen, in der Schicht vorhanden sein. β ist dann Null, das Maximum der Lippmannschen Kurve liegt beim absoluten Potential Null. Erst wenn man die Metallionen z. B. mit Zyankalium weitgehend herausfällt, so daß fast nur noch Wasserstoffionen als Träger der Ladung in Frage kommen können, bekommt β einen endlichen Wert; das Maximum wird nach der Seite kleinerer Polarisationen hin verschoben.

Diese Verschiebung ist unserer Theorie nach nicht an Quecksilber gebunden. Da, wie schon öfter benutzt, feste Metalle größere Molekularkräfte besitzen und nach dem Gesetze

$$R = m_1 g_1 \cdot m_2 g_2 \nabla \frac{e^{-r/\lambda}}{r}$$

auch Wasserstoff stärker anziehen müssen, wie Quecksilber das tut, wird an festen Metallen die Wasserstoffkonzentration größer, der von den freigeladenen Ionen eingenommene Raum, die Übergangsschicht, dünner. Beide Faktoren veranlassen ein stärkeres Anwachsen von σ_E mit der Polarisation.

Die Theorie sagt voraus:

Die Verschiebung des Maximums der Lippmannschen Kurve nach kleinerer Polarisation hin ist an allen komplexsalzbildenden Elektroden vorhanden. An festen Elektroden ist sie größer wie an flüssigem Quecksilber.

III. Zusammenfassung.

I. Über die elektrolytische Abscheidung der Gase wurden folgende Vorstellungen abgeleitet:

Die Wasserstoffionen entladen sich reversibel zu H_2 . Der entladene Wasserstoff bleibt zunächst an der Elektrode gelöst. Er bildet eine ungefähr 10^{-7} cm dicke, gasreiche Schicht, die unter dem Einfluß der thermischen Partialdrucke und der molekularen Anziehungskräfte der einzelnen Komponenten und der ponderomotorischen Kräfte des elektrischen Feldes im Gleichgewicht steht. Das elektrische Feld rührt her von der

elektrischen negativen Ladung auf der Elektrodenoberfläche und der positiven Ladung der in der Schicht verteilten „freigeladenen“ Ionen.

II. Aus diesen „vollständigen Vorstellungen“ wurde mit Hilfe der von van der Waals und Bakker ausgearbeiteten mathematischen Methoden

A. die räumliche Verteilung des Elektrolyten, des Wasserstoffs und der Ionen in der Schicht berechnet. Aus den mathematischen Bedingungen für das Gleichgewicht wurden folgende Schlüsse gezogen

B. für die Überspannung:

Die Überspannung wächst mit wachsendem Randwinkel und mit wachsender Kapillarspannung des Elektrolyten gegen Luft;

C. für die Elektrokapillarkurve:

Das Maximum der Elektrokapillarkurve liegt immer an derselben Stelle, und zwar beim absoluten Potential Null, solange der Elektrolyt die Ionen des Elektrodenmetalles in hinreichender Konzentration enthält. Es verschiebt sich nach kleinerer Polarisierung hin an allen komplexsalzbildenden Elektroden. An festen Elektroden ist diese Verschiebung größer wie an flüssigem Quecksilber.

III. Die Messungen bestätigen die Theorie in allen ihren Konsequenzen, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

Die Resultate der Messungen sind folgende:

I. Die Überspannung betreffend.

1. Die Kapillarspannung an der Grenze Gas/Elektrolyt und die Überspannung gehen parallel. Geprüft an Quecksilber, Kupfer und Silber für verschiedene Temperatur. Sowohl die Kapillarspannungs-Temperaturkurve als die Überspannungstemperaturkurven zeigen bei ca. 6° die gleichen Unregelmäßigkeiten.

2. Randwinkel und Überspannung gehen parallel

- a) bei verschiedenen Temperaturen, geprüft an Quecksilber,
- b) an Elektroden mit verschieden stark gefetteter Oberfläche,
- c) an Elektroden mit verschieden polierter Oberfläche,

d) an Elektroden mit verschieden aktiver Oberfläche, geprüft an Silber,

e) an Elektroden aus verschiedenen Metallen.

II. Die Elektrokapillarkurve betreffend.

1. Das Maximum liegt bei allen Metallen und bei den verschiedenen Elektrolyten an derselben Stelle, nämlich beim absoluten Potential Null, wenn der Elektrolyt Metallionen enthält.

2. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Komplexität des Elektrolyten nach kleineren Polarisierungen hin, geprüft an den Komplexbildnern NH_4OH und KCN . Die Verschiebung ist bei allen Metallen, die Komplexsalze zu bilden vermögen, vorhanden. Sie wächst mit den Molekularkräften des Metalles, geprüft an Quecksilber und Kupfer.

Die ausführliche Darstellung der Messungen in Tabellen und Kurven und den Bericht über die experimentellen Methoden, nach denen die Messungen ausgeführt wurden, habe ich der Zeitschrift für physikalische Chemie zur Veröffentlichung angeboten.

Das wichtigste Resultat der Arbeit ist die Feststellung: Die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt verschwindet, wenn die Kapillarspannung der Elektrode ein Maximum hat, falls der Elektrolyt mit dem Elektrodenmetall kein Komplexsalz bildet. Damit ist die Zuverlässigkeit der Methode, mit dem Kapillarelektrometer oder mit Tropfelektroden den absoluten Wert des Potentialsprunges Elektrode/Elektrolyt zu messen, definitiv erwiesen und die alte Frage, ob die treibende elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette an der Grenze der beiden Metalle oder an den beiden Grenzen Metall/Elektrolyt sitzt, endgültig zugunsten der Nernstschen Theorie entschieden.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. F. Dolezalek ausgeführt. Ihm bin ich für seinen wertvollen Rat zu wärmstem Danke verpflichtet.

Charlottenburg, Physik. Inst. der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 7. September 1908.)

2. Über Hysteresis bei einigen Eisenverbindungen; von G. Berndt.

Die Frage, ob die Suszeptibilität κ eines para- oder diamagnetischen Körpers (abgesehen von Eisen, Nickel, Kobalt und einigen Legierungen) mit der Feldstärke H variiert oder konstant bleibt, ist trotz der hierüber vorliegenden zahlreichen Arbeiten¹⁾ immer noch eine strittige. Mit Sicherheit hat sich eine Abhängigkeit von der Feldstärke nur beim Eisenoxyd ergeben, und zwar nimmt nach Koenigsberger²⁾ und St. Meyer³⁾ κ mit wachsendem H ab. Bei den Versuchen von Koenigsberger (Eisenoxyd fein verteilt in Paraffin) zeigte sich auch eine Andeutung von Hysteresis; das Eisenoxyd besitzt ferner nach St. Meyer remanenten Magnetismus, während dies für die anderen zahlreichen von ihm untersuchten Körper nicht zutrifft.

Um die obige Frage zur Entscheidung zu bringen, wurde der Versuch gemacht, direkt eine Hysteresiskurve aufzunehmen. Aussicht auf Erfolg bot natürlich nur das ballistische Verfahren; eine vorherige Berechnung ergab, daß man mit dem zur Verfügung stehenden ballistischen Galvanometer einen Effekt erzielen würde, wenn die sekundäre Spule bei einem Querschnitt von etwa 10 cm^2 ungefähr 12000 Windungen erhielt. Die von dem Felde allein herrührende sehr beträchtliche Induktion mußte deshalb kompensiert werden. Danach ergab sich die in Fig. 1 schematisch dargestellte Schaltung, in welcher bedeutet:

1) Die Literatur vgl. bei A. Winkelmann, Handbuch d. Physik
2. Aufl. Bd. 5. p. 288 ff.

2) J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66. p. 727. 1898.

3) St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 236. 1899.

B die Akkumulatorenbatterie von 20 bzw. 40 Zellen,
 A das Drehspulamperemeter von Siemens & Halske (mit einem geeigneten Nebenschluß),

C den Kommutator,

R den Regulierwiderstand,

U den Unterbrecher,

S_1 die Primärspule,

S_1 die primäre Kompensationsspule, die sich in genügender Entfernung von S_1 befand,

S'_1 die Sekundärspule,

S'_2 die sekundäre Kompensationsspule,

S'_2 die kleine verschiebbare Spule zur genaueren Kompensation,

M den Doppelmagnetinduktor,

W den Rheostaten,

C' den Kommutator im Sekundärkreis, damit die Ausschläge stets nach derselben Seite erfolgen, und

G das ballistische Galvanometer.

Die primäre Leitung ist ausgezogen, die sekundäre gestrichelt.

Die Sekundärspule war um ein Messingrohr von 4 cm Durchmesser und 27 cm Länge über eine Strecke von 18 cm gewickelt; sie bestand aus 11123 Windungen Kupferdraht von $\frac{1}{4}$ mm Durchmesser, einfach mit Seide besponnen. Bei der letzten Hälfte der Versuche hatten sich drei Windungen gelöst, die dann zusammengedreht wurden, so daß auf sie keine Induktion mehr ausgeübt werden konnte; für diese Versuche ist also eine Windungszahl von $z = 11120$ einzusetzen. Das Rohr ließ sich leicht in der Spule verschieben. Über die sekundäre Rolle wurde auf eine Länge von 24,99 cm die Primärspule gewickelt aus 1 mm starkem, doppelt mit Seide umspinnenen Draht. Die Windungszahl betrug 5010, also pro cm $n = 200,48$, der mittlere Radius $r = 3,94$ cm.

Die Sekundärspule der Kompensationsrolle wurde um dasselbe Messingrohr über eine Strecke von 9 cm mit 12295 Win-

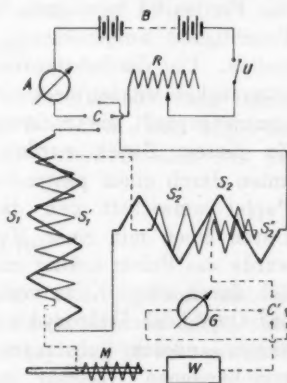


Fig. 1.

dungen aus Draht von gleichfalls $\frac{1}{4}$ mm Durchmesser gewickelt. Darüber befand sich die 12,73 cm lange Primärspule mit 2514 Windungen, so daß ihre Windungszahl pro cm 197,5 (also angenähert gleich n) war. Der Draht hatte 0,9 mm Durchmesser und war mit Baumwolle umspunnen; die zwei letzten Lagen bestanden aus Wachsdraht von 1 mm Durchmesser. Innerhalb der Rolle ließ sich eine mit der Sekundärspule hintereinander geschaltete Spule von etwa 2000 Windungen aus $\frac{1}{4}$ mm-Draht verschieben, die den Zweck hatte, die Kompensation möglichst genau einstellen zu können. Die Windungszahl war beim Aufwickeln mit einem Tourenzähler bestimmt.

Untersucht wurden Eisenoxyd (Fe_2O_3), Eisenhydrat ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), Eisenchlorid (FeCl_3), Ferrosulfat (FeSO_4) und Ferrisulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Sämtliche Substanzen waren von Merck-Darmstadt bezogen, das Hydroxyd vor längerer Zeit als Karbonat; es hatte sich im Laufe der Zeit in Hydroxyd umgewandelt; daneben dürfte auch Karbonat und Oxyd noch anwesend gewesen sein. Die beiden ersten Substanzen waren feine Pulver, das Chlorid und das Ferrisulfat homogene Stücke (letzteres hatte an der Luft Feuchtigkeit aufgenommen), das Ferrosulfat bestand aus Kristallen. Um die Substanzen unter bestimmten Bedingungen zu untersuchen, wurden sie, wenn nötig, fein pulverisiert und dann zusammengedrückt, die trockenen Pulver durch kräftiges Hämmern. Zu diesem Zweck wurde das geschlitzte Messingrohr, das unten durch einen passenden Holzklotz verschlossen war, mit Papier umwickelt und dann fest in ein Gasrohr gesteckt. Durch einen mit einer Messingplatte armierten Holzstempel wurde das Pulver kräftig zusammengestaucht und oben schließlich durch einen Klotz verschlossen. Auf diese Weise wurden das Oxyd, das Hydroxyd und das Ferrosulfat behandelt. Die beiden anderen Substanzen wurden in einem durch Kork verschlossenen Glasrohr mit Hilfe eines Holzstempels zusammengedrückt. Man erhielt so vollkommen feste Stücke, die sich nur mit Gewalt wieder zerkleinern ließen. Oxyd und Hydroxyd wurden auch als lose Pulver untersucht; zum Unterschied gegen die zusammengedrückten Substanzen werden sie durch ein beigefügtes *P* bezeichnet. Sie wurden in das mit Papier umgebene geschlitzte Messingrohr lose eingefüllt. Die

Länge der Substanz zwischen den Klötzen bzw. Korken und der Durchmesser wurden an verschiedenen Stellen mit einer Glasskala gemessen; ferner wurde die Masse und somit auch die Dichte bestimmt. Die Länge betrug im Durchschnitt 20,87 cm, der Durchmesser 3,70 cm; die einzelnen Daten sind unten angegeben. Stets wurde darauf geachtet, daß die Substanzen nicht mit Eisen in Berührung kamen.

Um berechnen zu können, wie weit der entmagnetisierende Einfluß der Enden dieser verhältnismäßig starken Stäbe in Betracht kommt, kann man sie als Rotationsellipsoide ansehen. Für diese ist, falls c die halbe große (Rotations-)Achse und a die halbe kleine Achse bedeuten, der Entmagnetisierungsfaktor

$$\varepsilon = 4\pi \frac{1-e^2}{e^3} \left[\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right],$$

wo e , die Exzentrizität, bestimmt ist durch die Gleichung

$$e^2 = \frac{c^2 - a^2}{c^2}.$$

Für $c = 10,44$ cm und $a = 1,85$ cm wird

$$\varepsilon = 0,5825.$$

Der größte beobachtete Wert der Magnetisierung betrug für das Feld $H_0 = 200$ Gauss etwa $I = 0,215$. Das wegen der Entmagnetisierung korrigierte Feld berechnet sich aus der Formel

$$H = H_0 - \varepsilon I$$

zu

$$H = 200 - 0,125.$$

Die Korrektur beträgt also weniger als $\frac{1}{10}$ Proz. und ist deshalb zu vernachlässigen. Aus diesem Grunde durfte auch die Sekundärspule über eine Länge von 18 cm gewickelt werden.

Das Feld, welches die Magnetisierungsspule liefert, ist aber wegen des großen Durchmessers und der verhältnismäßig kleinen Länge nicht mehr homogen. Da aber nach den bisherigen Ergebnissen die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke nur eine geringe sein konnte, dürfte der durch die Inhomogenität verursachte Fehler nicht wesentlich ins Ge-

wicht fallen. Die mittlere Feldstärke über die Länge des Kernes wurde aus der Formel

$$H = \frac{2 \pi n i}{10} \cdot \frac{2}{l - 2a} \left[\sqrt{r^2 + (l - a)^2} - \sqrt{r^2 + a^2} \right]$$

berechnet, wo n die Windungszahl pro cm, i die Stromstärke in Ampere, l die Länge, r den mittleren Radius der Spule und a den Abstand des Kernendes vom Spulenende bedeuten. Setzt man

$$\frac{2}{l - 2a} \left[\sqrt{r^2 + (l - a)^2} - \sqrt{r^2 + a^2} \right] = \beta,$$

so wird

$$H = \frac{2 \pi n i}{10} \beta.$$

Die einzelnen Werte für β sind unten angegeben.

Die Beobachtungen erfolgten mit einem ballistischen Galvanometer von Edelmann, das eine Schwingungsdauer von $\tau = 11,685$ Sek. besitzt. Die statische Empfindlichkeit betrug bei dem benutzten Skalenabstande von 4 m

$$C = 5,563 \cdot 10^{-9} \text{ Amp./cm.}$$

Nach der Formel (k = Dämpfungsverhältnis, λ = logarithmisches Dekrement)

$$C_B = C \frac{\tau}{\pi} k \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}$$

berechnet sich der ballistische Reduktionsfaktor C_B zu

$$4,136 \cdot 10^{-8} \text{ Coul./cm.}$$

Die Empfindlichkeit wurde während der Versuche wiederholt mit dem Doppelmagnetinduktor kontrolliert und die Änderung der Empfindlichkeit, welche maximal 1 Proz. betrug, in Rechnung gesetzt. Der Widerstand des Sekundärkreises betrug bei 20° 1842,9 Ohm; die Änderung mit der Temperatur wurde berücksichtigt und für den Temperaturkoeffizienten der Wert $\alpha = 0,0041$ angenommen, was gestattet ist, da die größte Abweichung von der Messungstemperatur nur 3° betrug. Die sämtlichen Beobachtungsdaten sind in Tab. 1 nochmals zusammengestellt, welche auch das Molekulargewicht enthält.

Tabelle 1.

Beobachtungsdaten.

Magnetisierungsspule: Windungszahl pro cm	$n = 200,48.$
Länge	$l = 24,99 \text{ cm.}$
Mittlerer Radius	$r = 3,94 \text{ cm.}$
Sekundärspule: Windungszahl	$\alpha = 11123 \text{ bzw. } 11120.$
Ballistischer Reduktionsfaktor	$C_B = 4,136 \cdot 10^{-8} \text{ Coul./cm.}$
Widerstand des Sekundärkreises bei 20°	$W = 1842,9 \Omega.$
Temperaturkoeffizient	$\alpha = 0,0041.$

Substanz	Querschnitt q	Länge	Dichte d	α	β	Mol.-Gew.
Fe_3O_4	11,684 cm ²	21,04 cm	1,344	1,98	1,800	159,8
Fe_2O_3 P	11,252 „	21,60 „	0,576	1,70	1,790	159,8
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	11,31 „	21,42 „	1,264	1,79	1,793	106,9
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ P	11,34 „	19,85 „	0,734	2,57	1,793	106,9
FeCl_3	9,240 „	20,08 „	1,603	2,46	1,816	162,2
FeSO_4	11,40 „	21,85 „	1,626	1,57	1,789	152,1
$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$	9,43 „	20,88 „	1,358	2,31	1,811	406,4

Die beim Einschalten des Primärstromes im sekundären Kreise induzierte elektromotorische Kraft wurde durch geeignetes Verschieben der kleinen Hilfsspule auf einen möglichst kleinen Wert gebracht, so daß der davon herrührende Ausschlag etwa nur 5 cm betrug. Dieser Ausschlag wurde vor und nach jedem Versuch beobachtet, indem man eine vollständige einstufige Hysteresisschleife aufnahm (also fünf Beobachtungen anstellte). Dies Verfahren war zulässig, da die Größe des Ausschlages sich als unabhängig von der Stufenzahl erwies. Innerhalb eines Zyklus zeigte der Kompensations-Ausschlag stets einen bestimmten Gang, der zum Teil durch die Abnahme der Stromstärke, die durch die Erwärmung der Spule bedingt ist, verursacht wird; daneben sind aber noch andere Einflüsse (vielleicht elektrodynamischer Natur) maßgebend gewesen. Hierbei befanden sich in der Hauptspule ein leeres geschlitztes Messing- oder Glasrohr, die von demselben Stück wie die gefüllten Rohre abgeschnitten waren. Diese Vorsichtsmaßregel war deshalb getroffen, da man bei dem Messing nie ganz sicher ist, ob es vollständig eisenfrei ist. Bei meinen Versuchen ließ sich allerdings ein Eisengehalt nicht konstatieren. Diese Rohre wurden nun durch das gefüllte Rohr ersetzt und die Hysteresisschleife durch fünf

Beobachtungssätze von 1, 2, 4 oder 9 Stufen aufgenommen. Von den Ausschlägen wurden die Mittel der Kompensationsausschläge unter Berücksichtigung ihres Ganges und der Stromänderung in den einzelnen Stufen subtrahiert. Wird die Summe dieser korrigierten Ausschläge mit γ bezeichnet, so ergibt sich die Intensität der Magnetisierung für die einzelnen Stufen aus der Formel

$$I = \frac{10^3 w}{4 \pi x q} \cdot C_B \cdot \gamma$$

und die Suszeptibilität aus

$$\kappa = I/H.$$

In der Regel wurden Feldstärken bis 200 Gauss benutzt. Bei stärkeren Feldern trat eine zu große Erwärmung der Spule ein, so daß der Widerstand nur angenähert berechnet werden konnte. Aus diesem Grunde wurden nur einige wenige Versuche bis zu Feldern von 400 Gauss ausgedehnt.

Wird der Querschnitt des zu magnetisierenden Kernes mit q , der der Sekundärspule mit q_1 , der restierende, nicht vom Kern erfüllte, mit q_2 bezeichnet ($q_2 = q_1 - q$), so durchsetzen die Sekundärspule bei Abwesenheit des Kernes $H \cdot q_1$, bei Einlagerung des Kernes $(4 \pi I + H) \cdot q + H \cdot q_2 = 4 \pi I \cdot q + H \cdot q_1$ Kraftlinien. Da die Kraftlinienzahl $H \cdot q_1$ kompensiert bzw. berücksichtigt ist, schneiden die Sekundärspule $4 \pi I \cdot q$ Kraftlinien. Eine Korrektion wegen nicht vollständigen Erfüllens des Querschnittes der sekundären Spule durch die zu untersuchende Substanz ist also nicht erforderlich.

Als Beispiel sind in Tab. 2 die Beobachtungen für einen beliebig herausgegriffenen Versuch an Eisenoxyd vollständig wiedergegeben.

Tabelle 2.

Vierstufiger Versuch an Eisenoxyd.							
Empfindlichkeit mit dem Doppelmagnetinduktor.							
Vor dem Versuch.					Mittel		
Ruhel.	Ausschl.	Skt.	Mittel	Temp.		Wid.	C_B
52,13	80,45	28,32	28,35	18,6°	Skt. 28,35	1892,4	$4,160 \cdot 10^{-6}$
52,11	80,49	28,38			Temp. 18,6°		
Nach dem Versuch.							
54,00	82,20	28,20	28,15	18,6°			
54,02	82,12	28,10					

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Kompensation.

Vor dem Versuch.				Nach dem Versuch.				Mittel
i	Ruhel.	Ausschl.	Skt.	i	Ruhel.	Ausschl.	Skt.	
+0,915	52,09	56,80	+4,71	+0,902	52,10	56,71	+4,61	+4,66
0,0	52,60	57,30	-4,70	0,0	52,62	57,20	-4,58	-4,64
-0,912	52,09	56,65	-4,56	-0,901	52,09	56,42	-4,33	-4,45
0,0	52,58	57,18	+4,60	0,0	52,59	57,11	+4,52	+4,56
+0,910	52,10	56,66	+4,56	+0,900	52,08	56,52	+4,44	+4,50

Versuch.

i	Ruhel.	Ausschl.	Skt.	Korr.	Skt. korr.	γ
+0,220	52,11	58,14	+6,03	1,12	+4,91	+4,91
+0,450	52,00	57,97	+5,97	1,17	+4,20	+9,11
+0,680	51,85	56,60	+4,75	1,19	+3,56	+12,67
+0,909	51,69	56,01	+4,32	1,18	+3,14	+15,81
+0,679	52,55	56,47	-3,92	1,16	-2,76	+13,05
+0,440	52,50	56,89	-4,39	1,19	-3,20	+9,85
+0,220	52,33	57,03	-4,70	1,17	-3,53	+6,32
0,000	52,21	58,23	-6,02	1,12	-4,90	+1,42
-0,220	52,08	58,77	-6,69	1,08	-5,61	-4,19
-0,440	51,99	57,60	-5,61	1,13	-4,48	-8,67
-0,679	51,85	57,00	-5,15	1,12	-4,03	-12,70
-0,903	51,70	56,01	-4,31	1,12	-3,19	-15,89
-0,675	52,63	56,89	+3,76	1,17	+2,59	-13,30
-0,440	52,50	56,81	+4,31	1,18	+3,13	-10,17
-0,220	52,33	57,03	+4,70	1,10	+3,60	-6,57
0,000	52,23	58,28	+6,05	1,11	+4,94	-1,63
+0,220	52,11	58,78	+6,67	1,14	+5,56	+3,93
+0,450	51,99	57,80	+5,81	1,16	+4,65	+8,58
+0,678	51,85	56,75	+4,90	1,18	+3,77	+12,35
+0,900	51,70	55,95	+4,25	1,10	+3,15	+15,50

Trotzdem alle Teile des Beobachtungskreises auf das sorgfältigste durch Paraffin und Ebonit isoliert waren, hatten sich doch kleine Störungen durch den Erdschluß der verschiedenen Akkumulatorenbatterien nicht vermeiden lassen; dadurch erklären sich die kleinen Wanderungen der Ruhelage. Die geringen Unsymmetrien im Verlaufe der Beobachtungen, die bei allen Versuchsreihen auftreten, fallen ihrer Größe nach in die Fehlergrenze; zum Teil rühren sie vielleicht davon her, daß es nicht möglich war, den remanenten Magnetismus vollständig zu entfernen. Zum Entmagnetisieren wurde der Strom einer Wechselstrommaschine benutzt, der allmählich bis auf Null geschwächt wurde.

In den folgenden Tabellen ist die Feldstärke H , die Intensität der Magnetisierung I , die Suszeptibilität, bezogen auf 1 cm^3 , $\kappa_{\text{Vol.}}$, bezogen auf 1 g , $\kappa_{\text{Masse}} = \kappa_{\text{Vol.}}/d$, und bezogen auf 1 g-Mol. , $\kappa_{\text{Mol.}} = \kappa_{\text{Vol.}} \cdot M/d$, die Remanenz R in absoluten Einheiten und in Prozenten der maximalen Intensität der Magnetisierung (R Proz.), die Koerzitivkraft C in Gauss und in Prozenten der maximalen Feldstärke (C Proz.), die maximale Intensität der Magnetisierung für 200 Gauss, $I_{\text{Max.}}$, der Energieverlust pro Zyklus und cm^3 , E , in Erg und die Temperatur t angegeben. Zur Berechnung des Energieverlustes wurden die Hysteresisflächen mit einem geeichten Polarplanimeter ausgemessen. Für R , C und $I_{\text{Max.}}$ sind die Mittelwerte eingesetzt, die für die beiden letzten Größen aus den Kurven entnommen wurden. Die Figg. 2—4 zeigen den Zusammenhang zwischen H und I , sowie zwischen H und $\kappa_{\text{Vol.}}$.

In Tab. 3—6 und in Fig. 2 sind die Versuche mit Eisenoxd in Feldern bis zu 200 Gauss wiedergegeben. Für die Suszeptibilität sind, wo zugänglich, die Mittelwerte genommen.

Tabelle 3.

Eisenoxd, $d = 1,344$. 9 Stufen.

H	I	H	I	H	I
+ 27,0	+0,0128	+175,0	+0,0650	- 27,2	-0,0078
+ 45,6	+0,0210	+154,8	+0,0604	- 44,7	-0,0161
+ 67,6	+0,0295	+132,8	+0,0545	- 67,8	-0,0261
+ 88,4	+0,0372	+113,3	+0,0492	- 88,4	-0,0345
+113,6	+0,0460	+ 88,4	+0,0421	-113,6	-0,0437
+133,8	+0,0519	+ 67,6	+0,0351	-133,3	-0,0499
+155,5	+0,0585	+ 44,2	+0,0267	-155,3	-0,0567
+175,7	+0,0641	+ 26,8	+0,0194	-175,0	-0,0625
+201,7	+0,0710	0,0	+0,0064	-201,7	-0,0701

H	I	H	I
-174,5	-0,0638	+ 27,2	+0,0093
-154,4	-0,0588	+ 45,3	+0,0178
-134,3	-0,0528	+ 66,6	+0,0269
-112,2	-0,0476	+ 87,5	+0,0350
- 87,3	-0,0403	+112,4	+0,0442
- 66,2	-0,0335	+134,3	+0,0504
- 45,3	-0,0259	+154,1	+0,0573
- 27,0	-0,0184	+174,8	+0,0628
0,0	-0,0052	+201,7	+0,0697

Tabelle 3 (Fortsetzung).

H	$\kappa_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
+ 27,0	476	354	56,6
+ 45,6	462	344	54,9
+ 67,6	437	325	51,9
+ 88,4	421	314	50,1
+ 113,6	405	301	48,1
+ 133,3	389	290	46,3
+ 155,5	376	280	44,7
+ 175,7	365	271	43,4
+ 201,7	352	262	41,9

R	R Proz.	C	C Proz.	$I_{\text{Max.}}$	E	t
+ 0,0058	8,2	10,9	5,4	+ 0,0713	2,33	18,6°

Tabelle 4.

Eisenoxyd, $d = 1,344$. 4 Stufen.

Erster Versuch.

H	I	H	I	H	I
+ 49,9	+ 0,0229	+ 157,5	+ 0,0609	- 49,9	- 0,0196
+ 102,0	+ 0,0425	+ 99,7	+ 0,0460	- 99,7	- 0,0405
+ 154,1	+ 0,0591	+ 49,9	+ 0,0309	- 157,5	- 0,0593
+ 206,0	+ 0,0738	0,0	+ 0,0066	- 204,7	- 0,0742

H	I	H	I
- 153,0	- 0,0621	+ 49,9	+ 0,0183
- 99,7	- 0,0475	+ 102,0	+ 0,0400
- 49,9	- 0,0307	+ 153,7	+ 0,0576
0,0	- 0,0076	+ 204,0	+ 0,0723

Zweiter Versuch.

H	I	H	I	H	I
+ 49,9	+ 0,0231	+ 152,3	+ 0,0615	- 49,9	- 0,0176
+ 102,0	+ 0,0429	+ 102,0	+ 0,0477	- 102,0	- 0,0396
+ 154,1	+ 0,0591	+ 48,1	+ 0,0303	- 152,1	- 0,0570
+ 204,0	+ 0,0735	0,0	+ 0,0078	- 203,1	- 0,0718

H	I	H	I
- 151,9	- 0,0601	+ 49,9	+ 0,0184
- 102,0	- 0,0465	+ 102,0	+ 0,0394
- 49,9	- 0,0307	+ 152,1	+ 0,0576
0,0	- 0,0076	+ 201,3	+ 0,0722

Tabelle 4 (Fortsetzung).

<i>H</i>	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$			
+ 49,9	461	343	54,8			
+102,0	419	312	49,8			
+154,1	385	287	45,8			
+205,0	359	267	42,7			
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0074	10,1	14,2	6,8	+0,0721	3,09	18,1°

Tabelle 5.

Eisenoxyd, $d = 1,344$. 2 Stufen.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	
+101,1	+0,0428	+100,9	+0,0487	-100,9	-0,0409	
+204,2	+0,0750	0,0	+0,0083	-204,0	-0,0746	
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>			
-100,4	-0,0484	+100,2	+0,0414			
0,0	-0,0081	+204,0	+0,0745			
<i>H</i>	$x_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$			
+101,1	424	315	50,4			
+204,2	367	273	43,7			
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0082	10,9	14,4	7,1	+0,0740	3,11	18,3°

Tabelle 6.

Eisenoxyd, $d = 1,344$. 1 Stufe.

Erster Versuch.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+206,3	+0,0793	0,0	+0,0090	-205,8	-0,0782
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>		
0,0	-0,0086	+205,8	+0,0784		

Zweiter Versuch.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+206,3	+0,0772	0,0	+0,0092	-206,3	-0,0760
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>		
0,0	-0,0082	+205,8	+0,0774		
<i>H</i>	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$	<i>R</i>	<i>R</i> Proz.
+206,3	385	282	45,1	+0,0087	11,2
<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>	
17,6	8,6	+0,0760	3,14	18,0°	

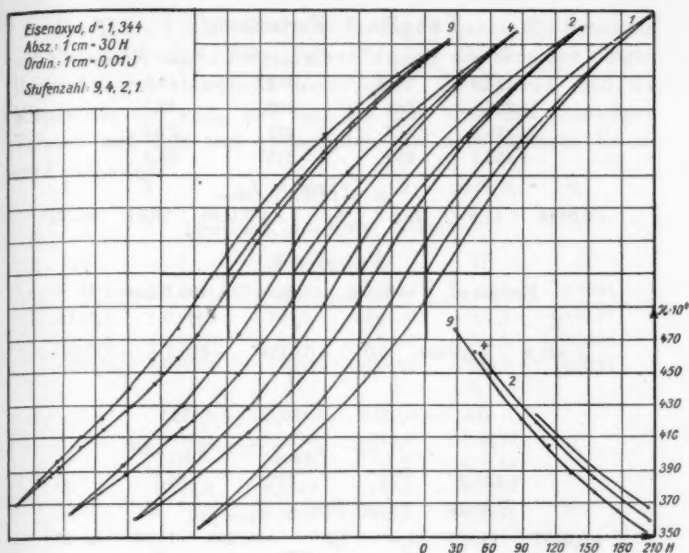


Fig. 2. Maßstab 1 : 2.

Wie aus den Angaben folgt, wachsen R Proz., C Proz. und I_{Max} sowie E mit abnehmender Stufenzahl; die Suszeptibilität nimmt mit wachsender Feldstärke ab, und zwar um so langsamer, je größer die Feldstärke.

Tabb. 7 und 8 sowie Fig. 3 enthalten die Versuche mit Eisenoxyd in Feldern bis zu 400 Gauss. Unter I_{Max} ist ausnahmsweise die bei 400 Gauss erreichte maximale Intensität der Magnetisierung angegeben. Die Resultate sind den obigen analog.

Tabelle 7.

Eisenoxyd, $d = 1,344$. 4 Stufen (bis 400 Gauss).

H	I	H	I	H	I
+113,3	+0,0463	+330,9	+0,1069	-112,2	-0,0416
+226,6	+0,0796	+226,7	+0,0841	-226,7	-0,0817
+335,5	+0,1050	+113,3	+0,0582	-329,8	-0,1075
+432,9	+0,1253	0,0	+0,0126	-430,7	-0,1277
H	I	H	I		
-321,9	-0,1108	+112,2	+0,0373		
-223,3	-0,0885	+226,7	+0,0759		
-113,3	-0,0620	+323,1	+0,1014		
0,0	-0,0171	+426,1	+0,1202		

Tabelle 7 (Fortsetzung).

H	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$			
+113,3	408	304	48,5			
+226,7	351	262	42,7			
+335,5	313	233	37,2			
+432,9	289	215	34,4			
R	R Proz.	C	C Proz.	$I_{\text{Max.}}$	E	t
+0,0148	11,8	28,2	6,5	+0,1190	10,81	ca. 22°

Tabelle 8.

Eisenoxyd, $d = 1,344$. 1 Stufe (bis 400 Gauss).

H	I	H	I	H	I	
+435,2	+0,1330	0,0	+0,0154	-430,7	-0,1320	
H	I	H	I			
0,0	-0,0159	+430,7	+0,1323			
H	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$			
+435,2	306	227	34,7			
R	R Proz.	C	C Proz.	$I_{\text{Max.}}$	E	t
+0,0157	11,8	31,9	7,3	+0,1253	11,18	ca. 27°

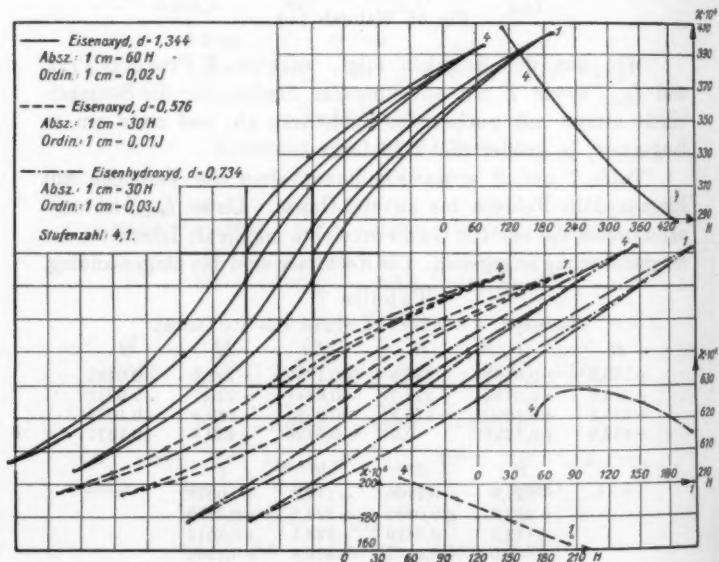


Fig. 3. Maßstab 1 : 2.

Die Tabb. 9 und 10 sowie die Fig. 3 geben die Resultate mit Eisenoxyd als lockeres Pulver wieder, die sich den obigen Beobachtungen sinngemäß anschließen. In Tab. 11 sind die Mittelwerte von α_{Masse} und $\alpha_{\text{Mol.}}$ bei dem vier- und einstufigen Versuch mit dem fest gestampften und dem lockeren Eisenoxyd enthalten.

Tabelle 9.

Eisenoxyd, $d = 0,576$. 4 Stufen.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+ 49,6	+0,0101	+151,2	+0,0274	- 49,8	-0,0094
+101,5	+0,0194	+101,5	+0,0210	-101,5	-0,0191
+152,0	+0,0268	+ 50,1	+0,0132	-151,5	-0,0267
+202,9	+0,0331	0,0	+0,0026	-202,2	-0,0331

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
-151,2	-0,0278	+ 49,8	+0,0086
-101,5	-0,0217	+101,5	+0,0184
- 49,8	-0,0138	+152,4	+0,0261
0,0	-0,0034	+200,7	+0,0326

<i>H</i>	$\alpha_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\alpha_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\alpha_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
+ 49,6	204	355	56,7
+101,5	191	332	53,0
+152,0	177	307	49,0
+202,9	163	283	45,3

<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0030	9,1	10,8	5,3	+0,0329	1,06	17,5°

Tabelle 10.

Eisenoxyd, $d = 0,576$. 1 Stufe.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+203,4	+0,0341	0,0	+0,0044	-203,4	-0,0337

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
0,0	-0,0037	+203,1	+0,0343

<i>H</i>	$\alpha_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\alpha_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\alpha_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
+203,4	167	291	46,5

<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0041	12,0	14,7	7,2	+0,0338	1,64	17,5°

Tabelle 11.

Mittelwerte für die Suszeptibilität.

	H	$\chi_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
4 Stufen:	+ 49,7	349	55,8
	+101,7	322	51,4
	+153,1	297	47,4
	+204,1	275	44,0
1 Stufe:	+204,8	286	45,8

Die größte Abweichung der einzelnen Beobachtung vom Mittelwert beträgt an einer Stelle 3,5 Proz. Dies dürfte auch die maximale Fehlergrenze sein, die sich wegen der Schwierigkeit der Konstanthaltung der Temperatur und damit auch der Kompensation nicht weiter herabdrücken ließ.

In einem Felde von 10000 Gauss findet St. Meyer¹⁾ $\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$ gleich 17,6 bis 23,0, Werte, die, soweit man übersehen kann, mit dem obigen in Übereinstimmung sind.

In den Tab. 12–15 und Fig. 4 sind die mit Eisenhydroxyd angestellten Versuche mitgeteilt.

Tabelle 12.

Eisenhydroxyd, $d = 1,264$. 9 Stufen.

H	I	H	I	H	I
+ 27,1	+0,0278	+175,0	+0,1795	– 27,1	–0,0132
+ 45,2	+0,0467	+155,1	+0,1635	– 45,2	–0,0337
+ 67,1	+0,0680	+128,9	+0,1428	– 65,7	–0,0567
+ 87,8	+0,0888	+109,5	+0,1264	– 85,8	–0,0788
+111,8	+0,1142	+ 85,8	+0,1045	–109,5	–0,1048
+131,0	+0,1331	+ 65,5	+0,0858	–129,9	–0,1255
+153,1	+0,1542	+ 45,2	+0,0655	–152,9	–0,1450
+176,1	+0,1760	+ 26,9	+0,0469	–175,2	–0,1700
+203,0	+0,2007	0,0	+0,0180	–203,8	–0,1954
H	I	H	I		
–174,6	–0,1747	+ 26,9	+0,0176		
–154,7	–0,1590	+ 45,2	+0,0394		
–129,2	–0,1392	+ 65,5	+0,0629		
–109,5	–0,1214	+ 85,8	+0,0851		
– 85,8	–0,0994	+109,5	+0,1113		
– 65,5	–0,0805	+130,5	+0,1323		
– 44,9	–0,0603	+151,3	+0,1541		
– 26,7	–0,0416	+174,3	+0,1772		
0,0	–0,0127	+201,0	+0,2012		

1) St. Meyer, l. c.

Tabelle 12 (Fortsetzung).

H	$\kappa_{\text{Vol.}} \cdot 10^8$	$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
+ 27,1	1025	811	86,7
+ 45,2	1035	819	87,5
+ 67,1	1014 1034*	818	87,5
+ 87,8	1011 1030*	815	87,1
+ 111,8	1022	809	86,5
+ 131,0	1016	804	86,0
+ 153,1	1007	797	85,2
+ 176,1	999	791	84,5
+ 203,0	988	782	83,6

R	R Proz.	C	C Proz.	$I_{\text{Max.}}$	E	t
+0,0153	7,6	14,1	6,9	+0,1952	6,90	16,6°

* Die Werte sind aus der Kurve entnommen und zur weiteren Rechnung verwendet.

Tabelle 13.

Eisenhydroxyd, $d = 1,264$. 4 Stufen.

Erster Versuch.

H	I	H	I	H	I
+ 51,7	+0,0536	+152,4	+0,1689	- 49,7	-0,0406
+101,6	+0,1069	+101,6	+0,1242	-101,6	-0,1004
+153,1	+0,1594	+ 49,9	+0,0753	-152,7	-0,1554
+203,7	+0,2095	0,0	+0,0203	-203,2	-0,2065

H	I	H	I
-151,8	-0,1624	+ 49,7	+0,0456
-101,6	-0,1217	+101,6	+0,1061
- 51,5	-0,0720	+151,8	+0,1607
0,0	-0,0152	+202,8	+0,2103

Zweiter Versuch.

H	I	H	I	H	I
+ 54,0	+0,0557	+151,3	+0,1659	- 54,0	-0,0465
+101,6	+0,1058	+101,6	+0,1219	-101,4	-0,1011
+151,5	+0,1570	+ 53,8	+0,0759	-151,3	-0,1554
+201,4	+0,2060	0,0	+0,0178	-201,0	-0,2050

H	I	H	I
-151,3	-0,1652	+ 53,3	+0,0454
-101,4	-0,1216	+101,6	+0,1008
- 52,4	-0,0757	+151,3	+0,1549
0,0	-0,0185	+201,2	+0,2040

Tabelle 13 (Fortsetzung).

<i>H</i>	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$			
+ 52,8	1035	819	87,5			
+ 101,6	1046	828	88,5			
+ 152,3	1039	822	87,9			
+ 202,6	1026	812	86,8			
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0179	8,6	15,1	7,5	+0,2048	8,16	16,6°

Tabelle 14.

Eisenhydroxyd, $d = 1,264$. 2 Stufen.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	
+100,7	+0,1079	+100,0	+0,1255	− 99,4	−0,0992	
+206,2	+0,2147	0,0	+0,0206	−205,5	−0,2113	
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>			
−99,4	−0,1219	+ 99,1	+0,1030			
0,0	−0,0168	+205,1	+0,2144			
<i>H</i>	<i>x</i> _{Vol.} · 10 ³	<i>x</i> _{Masse} · 10 ⁶	<i>x</i> _{Mol.} · 10 ³			
+100,7	1072	848	90,6			
+206,2	1041	824	88,1			
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0187	8,7	16,0	7,8	+0,2073	9,61	16,6°

Tabelle 15.

Eisenhydroxyd, $d = 1,264$. 1 Stufe.

Erster Versuch.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+204,8	+0,2142	0,0	+0,0195	-203,5	-0,2152
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>		
0,0	-0,0198	+203,6	+0,2136		

Zweiter Versuch.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	
+201,2	+0,2110	0,0	+0,0198	-201,2	-2,2110	
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>			
0,0	-0,0196	+201,0	+0,2104			
<i>H</i>	$x_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$			
+203,0	1047	829	88,6			
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i>	<i>t</i>
+0,0197	9,2	17,7	8,7	+0,2106	10,15	16,6°

Auch beim Eisenhydroxyd nehmen also R Proz., C Proz. I_{Max} und E zu mit abnehmender Stufenzahl. Die Suszeptibilität nimmt mit wachsender Feldstärke zunächst zu und dann wieder ab. Entsprechend den gegenüber dem Eisenoxyd größeren Werten von κ_{Vol} ist auch der Energieverlust gewachsen.

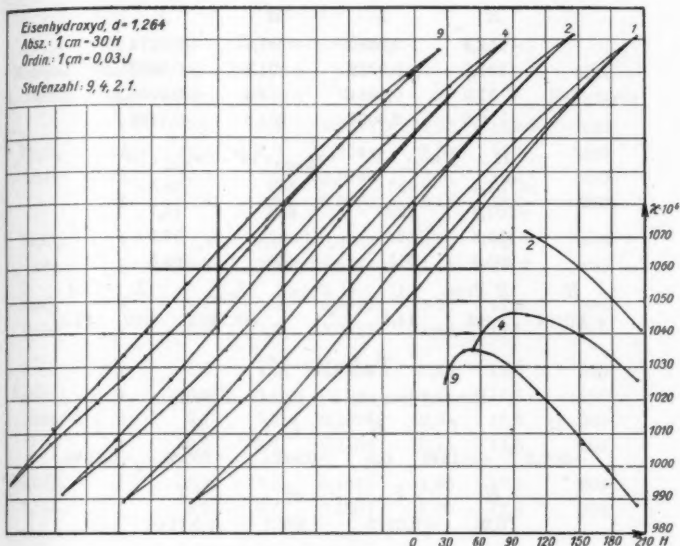


Fig. 4. Maßstab 1:2.

Die Tab. 16 und 17 und die Fig. 3 enthalten die Versuche mit Eisenhydroxyd als lockeres Pulver, deren Resultate den obigen analog sind. Nur bei I_{Max} scheint eine Ausnahme zu bestehen; die Unterschiede sind hier aber so klein, daß sie in die Fehlergrenze fallen. In Tab. 18 sind wieder die Mittelwerte für κ_{Masso} und κ_{Mol} für vier und eine Stufe zusammengestellt. Die größte Abweichung vom Mittel beträgt hier etwa 1,5 Proz.

Tabelle 16.

Eisenhydroxyd, $d = 0,734$. 4 Stufen.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+ 51,7	+0,0321	+153,4	+0,1018	- 51,7	-0,0253
+101,9	+0,0641	+101,7	+0,0742	-101,7	-0,0599
+153,6	+0,0958	+ 51,8	+0,0449	-153,4	-0,0929
+205,4	+0,1262	0,0	+0,0114	-204,0	-0,1234
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>		
-152,5	-0,0989	+ 51,7	+0,0274		
-101,7	-0,0722	+101,7	+0,0623		
- 51,3	-0,0431	+153,4	+0,0954		
0,0	-0,0093	+203,6	+0,1256		
<i>H</i>	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$		
+ 51,7	621	847	90,5		
+101,9	629	858	91,7		
+153,6	624	850	90,9		
+205,4	615	833	89,6		
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i> <i>t</i>
+0,0104	8,2	14,6	7,1	+0,1223	4,80 17,3°

Tabelle 17.

Eisenhydroxyd, $d = 0,734$. 1 Stufe.

<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
+207,2	+0,1242	0,0	+0,0123	-207,2	-0,1233
<i>H</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>I</i>		
0,0	-0,0113	+206,7	+0,1244		
<i>H</i>	$\%_{\text{Vol.}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$		
+207,2	600	817	87,4		
<i>R</i>	<i>R</i> Proz.	<i>C</i>	<i>C</i> Proz.	<i>I</i> _{Max.}	<i>E</i> <i>t</i>
+0,0118	9,5	16,0	7,7	+0,1207	5,80 17,3°

Tabelle 18.

Mittelwerte für die Suszeptibilität.

	<i>H</i>	$\%_{\text{Masse}} \cdot 10^3$	$\%_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
4 Stufen:	+ 52,3	833	89,0
	+101,8	843	90,1
	+153,0	836	89,4
	+204,0	825	88,2
1 Stufe:	+205,1	823	88,0

In Tab. 19 sind noch einmal die Werte für die Remanenz und die Koerzitivkraft in Prozenten der maximalen Intensität der Magnetisierung bzw. der Feldstärke, die maximale Intensität der Magnetisierung bei 200 Gauss, der Energieverlust pro Zyklus und Kubikzentimeter in Erg und die Temperatur übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 19.
Zusammenstellung.

Material u. Dichte	Stufen- zahl	R Proz.	C Proz.	$I_{Max.}$	E	t	Max. Feldstärke
	9	8,2	5,4	0,0713	2,33	18,6°	200
Fe_3O_4	4	10,1	6,8	0,0721	3,09	18,1	200
1,344	2	10,9	7,1	0,0740	3,11	18,3	200
	1	11,2	8,6	0,0760	3,14	18,0	200
Fe_3O_4	4	11,8	6,5	0,0763	10,81	22	400
1,344	1	11,8	7,3	0,0777	11,18	27	400
Fe_3O_4	4	9,1	5,3	0,0329	1,06	17,5	200
0,576	1	12,0	7,2	0,0338	1,64	17,5	200
	9	7,6	6,9	0,1952	6,90	16,6	200
$Fe(OH)_3$	4	8,6	7,5	0,2048	8,16	16,6	200
1,264	2	8,7	7,8	0,2073	9,61	16,6	200
	1	9,2	8,7	0,2106	10,15	16,6	200
$Fe(OH)_3$	4	8,2	7,1	0,1223	4,80	17,3	200
0,734	1	9,5	7,7	0,1207	5,80	17,3	200

Danach haben Eisenoxyd und -hydroxyd relativ genommen etwa die Koerzitivkraft des Gußeisens und die Remanenz eines Kohlenstoffstahles von ungefähr 0,2 Proz. Kohlenstoffgehalt.¹⁾

Während Eisenoxyd und -hydroxyd ausgesprochene Hysteresis und remanenten Magnetismus²⁾ zeigen, konnten diese Erscheinungen bei den drei übrigen untersuchten Substanzen nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurden nur einstufige

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 3. Aufl., p. 781 u. 783.

2) Eisenoxyd gab nach Magnetisierung durch ein Feld von 400 Gauss an einem Magnetometer einen Ausschlag von 1,5 cm bei einem Skalenabstände von etwa 1,5 m und 5 cm Entfernung des Rohrendes vom Magnetometer.

Zyklen aufgenommen. Tab. 20 gibt die Versuche bei Eisenchlorid für 200 und 400 Gauss, Tab. 21 die bei Ferrosulfat und Tab. 22 die bei Ferrisulfat wieder. Bei letzterem ist, da die Stromstärke bei der Messung konstant blieb, sogleich der Mittelwert der Intensität der Magnetisierung I angegeben. Für Eisenchlorid und Ferrosulfat sind auch die Werte von κ_{Masse} und κ_{Mol} für die wasserfreie Substanz berechnet, unter der Voraussetzung, daß das Chlorid sechs und das Sulfat sieben Moleküle Wasser enthielt. Für die Suszeptibilität des Wassers wurde der Wert $0,804 \cdot 10^{-6}$ eingesetzt. Für das Ferrisulfat ließ sich die Umrechnung nicht ausführen, da sich wegen der großen Hygroskopität über den Wassergehalt nichts angeben läßt.

Tabelle 20.

Eisenchlorid.

H	I	κ	H	I	κ
+210,4	0,0162	76,9	+456,3	0,0356	78,1
0,0	0,0161	76,3	0,0	0,0341	74,6
-210,0	0,0157	74,6	-446,0	0,0350	78,6
0,0	0,0157	74,8	0,0	0,0341	76,4
+210,0	0,0155	73,7	+446,0	0,0345	72,3
Mittel			Wasserfrei		
$\kappa_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$		$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$	
76,1	47,5		79,7	12,9	

Tabelle 21.

Ferrosulfat.

H	I	κ	Mittel		Wasserfrei	
+202,5	0,0124	61,0	$\kappa_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
0,0	0,0123	60,6	61,1	37,6	69,4	10,6
-202,1	0,0122	60,2				
0,0	0,0122	60,5				
+201,8	0,0127	63,1				

Tabelle 22.

Ferrisulfat (feucht).

H	I	$\kappa_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{Mol.}} \cdot 10^3$
203,0	0,0078	38,3	28,2	11,5

Die in den Tabellen angegebenen einzelnen Werte von I sind erhalten durch Beobachtung der Ausschläge beim Ein-

schalten des Stromes, Ausschalten, Einschalten des kommutierten Stromes usw.

Beim Eisenchlorid schwanken die Angaben in der Literatur¹⁾ für $\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$ zwischen 83,2 und 91,8, und zwar sind diese Werte aus den für eine wässrige Lösung beobachteten berechnet. Für Ferrosulfat hat $\kappa_{\text{Masse}} \cdot 10^6$ Werte zwischen 75,0 und 83,8 (aus den Beobachtungen an wässriger Lösung berechnet) und 37,0 (direkt an fester Substanz beobachtet). Die von mir bestimmten Werte 79,7 für Eisenchlorid und 69,4 für Ferrosulfat sind also etwas kleiner als die angegebenen. Die Differenz ist vielleicht durch von der Luft aufgenommene Feuchtigkeit zu erklären. Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung nur um die Hysteresis handelte, eine solche indes bei diesen Substanzen nicht nachgewiesen werden konnte, wurde der Feuchtigkeitsgehalt nicht genauer bestimmt. Für Ferrisulfat liegt nur eine Bestimmung von $\kappa_{\text{Vol. vor}}^1$, so daß ein Vergleich mit meinen Beobachtungen nicht möglich ist.

Daß diese letzteren drei Substanzen Hysteresis besitzen, ist — wenigstens für das Chlorid — ziemlich sicher anzunehmen, da die Suszeptibilität von der Feldstärke abhängt, wie aus den Versuchen von Silow²⁾, Koenigsberger³⁾ u. a. hervorgeht. Dieselbe wird aber so schwach sein, daß sie mit meiner Versuchsanordnung nicht mehr nachzuweisen ist.

Vergleicht man die Werte von $\kappa_{\text{Mol.}}$ für die Ferro- und Ferriverbindungen, so ergibt sich die schon von Wiedemann⁴⁾ festgestellte Tatsache, daß der Atommagnetismus des Eisens bei den ersteren kleiner ist. Die von Jäger und St. Meyer⁵⁾ aufgestellte Behauptung, daß nur der Metallgehalt maßgebend und der Atommagnetismus des Eisens konstant ist, läßt sich durch meine Beobachtungen nicht bestätigen.

Zusammenfassung.

Es werden die Hysteresiskurven für Eisenoxyd und Eisenhydroxyd bei verschiedener Dichte für Felder bis zu 200 Gauss

1) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 3. Aufl., p. 787.

2) P. Silow, Wied. Ann. 11. p. 324. 1880.

3) J. Koenigsberger, l. c.

4) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 1. 1865.

5) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. 63. p. 83. 1897.

(beim Oxyd auch bis 400 Gauss) aufgenommen und der Einfluß der Stufenzahl untersucht. Mit abnehmender Stufenzahl wächst die maximale Intensität der Magnetisierung, die Remanenz, die Koerzitivkraft und der Energieverlust bei zyklischer Magnetisierung.

Die Suszeptibilität nimmt beim Eisenoxyd mit wachsender Feldstärke ab; beim Hydroxyd wächst sie zunächst mit wachsendem Felde, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

Bei Eisenchlorid, Ferro- und Ferrisulfat ist keine Hysteresis nachzuweisen.

Cöthen (Anhalt), Physikal. Labor. des Polytechnikums,
August 1908.

(Eingegangen 31. August 1908.)

**3. Über das Verhältnis
der spezifischen Wärmen der Gase und seine
Abhängigkeit von der Temperatur;
von Robert Fürstenau.**

(Aus der Gießener Inaugural-Dissertation 1908.)

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen und damit zugleich Ermittlung des Wertes für das Verhältnis der spezifischen Wärmen $k = c_p/c_v$ ist in neuerer Zeit mehrfach eine von Quincke angegebene Methode, die sogenannte *Interferenzmethode*, benutzt worden. Ihr Prinzip besteht im wesentlichen darin, daß in einem einseitig geschlossenen Rohr stehende Schallwellen durch Interferenz der direkt in das Rohr hineingesandten Wellen mit den von der Rückwand reflektierten erzeugt werden; mittels eines in dem „Interferenzrohr“ verschiebbaren, beiderseits offenen Hörrohres mißt man durch Einstellen auf die Tonminima die Länge λ der erzeugten Wellen, wohingegen die Schwingungszahl n der Schallquelle (Stimmgabel) durch eine der bekannten Methoden bestimmt wird. Aus diesen beiden Größen bestimmt sich die Schallgeschwindigkeit V in dem im Rohr befindlichen Gase aus der Gleichung $V = n \cdot \lambda$. In dieser Form hat Stevens¹⁾ die Methode benutzt, um die Schallgeschwindigkeit in Luft von Zimmertemperatur bis zu 950° zu bestimmen. Für das Verhältnis k der spezifischen Wärmen fand Stevens auf diese Weise in dem angegebenen Temperaturintervall eine Abnahme von ca. 7 Proz. Da es sich später herausstellte, daß einerseits die Temperaturmessungen infolge schlechter Beschaffenheit des zur Messung benutzten Thermoelementes nicht genügende Gewähr für ihre Richtigkeit boten, andererseits jedoch überhaupt die Sicherheit der Messungen stark durch die Schwierigkeit beeinflußt wird, auf Tonminima mit genügender Schärfe einzustellen, wiederholte Kalähne²⁾

1) E. H. Stevens, Ann. d. Phys. 7. p. 285. 1902.

2) A. Kalähne, Ann. d. Phys. 11. p. 225. 1903; 20. p. 398. 1906.

die gleichen Messungen, indem er die Methode in gewisser Weise modifizierte. Statt eines offenen Hörrohres verwendete er einen verschiebbaren Stempel, während der Schall zur Beobachtung durch eine seitlich am Versuchsrohr angebrachte Öffnung mittels eines Kautschukschlauches zum Ohr geleitet wurde. Die Schallquelle bildete ein von einem Saitenunterbrecher auf bestimmter Tonhöhe gehaltenes Telephon, welches vor der Mündung des Versuchsrohres angebracht war; die von ihm erregten Schallwellen wurden von dem Stempel reflektiert, und durch Verschieben des Stempels konnte im Rohr Resonanz hergestellt werden derart, daß zwei bzw. drei Stellungen ihrer Lage nach festzustellen waren, bei denen ein Maximum der Tonstärke auftrat. Bei Verwendung dieser Methode, die man als „Resonanzmethode“ bezeichnen kann, erhielt Kalähne zwischen 0° und 700° in Luft eine Abnahme von k um ca. 0,4 Proz.

Von Buckendahl¹⁾ wurde die Stevenssche *Interferenzmethode* zur Untersuchung von Kohlensäure und Stickstoff verwendet, bei welchen beiden Gasen ebenfalls eine geringe Abnahme von k zwischen 0° und 1000° ermittelt wurde. Nun ist es, wie schon erwähnt, viel schwieriger und unsicherer, Tonminima zu beobachten als Maxima, auch scheinen gewisse subjektive, durch physiologische Momente bedingte Einflüsse sich bei der Interferenzmethode nicht vermeiden zu lassen; wenigstens klagen sowohl Stevens als auch Buckendahl darüber, daß die erreichbare Beobachtungsschärfe von Tag zu Tag wechselte, und daß vor allem die Stellung des Kopfes bei der Beobachtung einen nicht geringen Einfluß auf die Deutlichkeit der Beobachtung ausübte. Außerdem erscheint die Interferenzmethode in der benutzten Form als zur Untersuchung für andere Gase als Luft, nicht in hohem Maße geeignet, und zwar deshalb, weil das Interferenzrohr auf der Seite, von welcher der Schall eingeleitet wird, offen ist, und so der Meßraum, d. h. der Raum, in welchem sich die stehenden Wellen ausbilden, in direkter Verbindung mit der Atmosphäre steht. Aus diesem Grunde dürfte es auch bei größter Sorgfalt und Vorsicht doch wohl kaum möglich sein, zumal bei höheren

1) O. Buckendahl, Inaug.-Diss. Heidelberg 1906.

Temperaturen, bei denen Strömungen im Gase sich nicht vermeiden lassen, während der ganzen Dauer der Messungen unveränderliche Verhältnisse, vor allem in bezug auf Reinheit des Gases zu erzielen. Endlich ist auch bei der verwendeten Schwingungszahl der Stimmgabel (ca. 600) die Länge des Interferenzrohres notwendigerweise eine sehr große, was zur Folge hat, daß es schwierig ist, die zur Messung nötige Konstanz der Temperatur längs des ganzen Rohres während der Versuchsdauer zu erreichen. Aus allen diesen Gründen erschien es wünschenswert, die Versuche mit einer verbesserten Methode zu wiederholen, und zwar nicht die Interferenz-, sondern die „Resonanzmethode“ so umzugestalten, daß sie zur Messung der Schallgeschwindigkeit in beliebigen Gasen bei hohen Temperaturen brauchbar wurde. Im folgenden sollen nun die Methode in der ihr definitiv gegebenen Gestalt, sowie die mit ihr erhaltenen Resultate über die Veränderlichkeit von k mit der Temperatur in Luft, Kohlensäure, schwefliger Säure und Äthylchlorid mitgeteilt werden. Die Temperatur konnte, da ein Heizmantel aus Glas bestand, allerdings nur bis ca. 500° gesteigert werden.

I. Die Versuchsanordnung.

Bei der Wahl der Versuchsanordnung wurde vor allem darauf gesehen, vollkommen gasdicht abgeschlossene Räume für die Erzeugung und Ausmessung der Schallwellen zu verwenden, ferner darauf, durch zweckmäßige Ausgestaltung der Heizvorrichtungen die größtmögliche räumliche und zeitliche Temperaturkonstanz zu erreichen. Ferner erschien es nicht zweckmäßig, unter Verwendung eines Saitenunterbrechers neben der Wellenlängenmessung eine Bestimmung der Schwingungszahl vorzunehmen, da diese sich während der Versuchsdauer leicht, z. B. infolge Erwärmung der Saite durch den elektrischen Strom und dadurch bedingte Verlängerung und Entspannung ändern kann. Außerdem wäre es ein recht umständliches Verfahren, vor jeder Versuchsreihe, wie es exakt notwendig wäre, die Schwingungszahl des Unterbrechers zu ermitteln, zumal diese sich mit wechselnder Temperatur der Umgebung ändert, und es, wie sich bei den Messungen zeigte, vorteilhaft ist, mit verschiedenen Schwingungszahlen zu arbeiten. Es

wurde deshalb die Notwendigkeit einer Bestimmung der Schwingungszahl dadurch umgangen, daß ähnlich der bekannten Kundtschen Versuchsanordnung zur Ermittlung der Schallgeschwindigkeit mittels Staubfiguren in zwei Rohren Töne gleicher Schwingungszahl erzeugt wurden. Von diesen beiden Rohren wurde das eine (Kontrollrohr) auf Zimmertemperatur gehalten, während das andere (Meßrohr) bis auf die Temperatur, bei welcher die Schallgeschwindigkeit gemessen werden sollte, erhitzt wurde. Bei Füllung beider Rohre mit demselben Gase gilt dann, wenn t_2 die Temperatur des Meßrohres, t_1 die des Kontrollrohres ist, ferner k_2 und k_1 die Werte für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei den genannten Temperaturen, λ_2 und λ_1 die dazu gehörigen Wellenlängen sind, und endlich α der Ausdehnungskoeffizient des betreffenden Gases ist, die einfache Beziehung

$$\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{(1 + \alpha t_2)}{(1 + \alpha t_1)}$$

oder

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\lambda_2^2 (1 + \alpha t_1)}{\lambda_1^2 (1 + \alpha t_2)}.$$

In der Gleichung ist die Schwingungszahl n unter Benutzung der Beziehung $V = n \cdot \lambda$ herausgefallen. Ein weiterer Vorteil dieser Vergleichsmethode besteht darin, daß bei gleichen Abmessungen der beiden Rohre die Korrekturen, welche durch die Verzögerungen, die der Schall infolge Wärmeleitung, Reibung des Gases in den Röhren usw. erleidet, herausfällt, unter der Voraussetzung, daß die Kirchhoffsche¹⁾ Konstante γ , in welche die Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit und der inneren Reibung des Gases eingehen, keine Änderung mit der Temperatur erleidet.

Um für das untersuchte Gas endlich den Wert von k für Zimmertemperatur zu ermitteln, ist es nur nötig, eins der Rohre mit Luft, für welches der Wert von k hinlänglich genau bekannt ist, zu füllen, während das andere mit dem betreffenden Gase gefüllt wird. Ist dann bei der Temperatur t die Wellenlänge in Luft λ_1 , in dem betreffenden Gase λ_2 , ferner α_2 der Ausdehnungskoeffizient des letzteren, α_1 der für Luft, und

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.

sind k_1 und k_2 die entsprechenden Werte für das Verhältnis der spezifischen Wärmen, so erhält man k_2 aus der Beziehung:

$$k_2 = \frac{\lambda_2^2 (1 + \alpha_1 t) \cdot d_2}{\lambda_1^2 (1 + \alpha_2 t) \cdot d_1} \cdot k_1$$

(d_1 und d_2 : Dichte von Luft und dem betr. Gas bei 0°). Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, wenn für Luft bei t^0 (z. B. bei Zimmertemperatur) der Wert von k als bekannt vorausgesetzt wird, mit Hilfe der Vergleichsmethode k zu ermitteln für ein beliebiges Gas bei beliebiger Temperatur.

Das Meßrohr.

Der eigentliche Meßraum, d. h. das Rohr, in welchem durch Verschieben des beweglichen Stempels Resonanz erzeugt werden sollte, wurde gebildet durch eine glasierte Porzellanröhre von einem inneren Durchmesser von 20 mm und einer Wandstärke von 4 mm; ihre Länge betrug 54 cm. In Fig. 1, welche einen Längsschnitt durch das vertikal angeordnete Meßrohr darstellt, ist diese Röhre mit a bezeichnet. Auf eine Länge von 42 cm wurde das Rohr vom oberen Ende aus mit einer Spirale aus Nickeldraht von 1 qmm Querschnitt bewickelt. Die Ganghöhe der Spirale betrug in der Mitte ca. 4 mm, an den Enden der Wickelung war sie, um die dort auftretenden Wärmeverluste auszugleichen, etwas geringer. Die Spirale lag in einer Schicht aus Mennige und Wasserglas, die eine Verschiebung der einzelnen Drahtwindungen gegeneinander wirksam verhinderte und sich auch bei der höchsten erreichten Temperatur von ca. 530° ausgezeichnet bewährte. Durch eine dünne Asbestschicht von der ersten Heizspirale isoliert, war eine zweite von gleichen Abmessungen auf das Rohr gewickelt und ebenfalls in eine Lage Mennigekitt eingebettet. Die beiden Spiralen, deren jede in kaltem Zustande einen Widerstand von ca. 1 Ohm besaß, waren hintereinander geschaltet; die Zuführungsdrähte l_1 und l_2 wurden isoliert durch runde Hartgummiklötze k_1 und k_2 durchgeführt, und die Bohrungen von außen her verkittet.

Das Porzellanrohr a wurde in seiner vertikalen Lage dadurch festgehalten, daß es eng in eine Messinghülse e von 4 cm Länge hineinpaßte, welche letztere auf den Boden g des

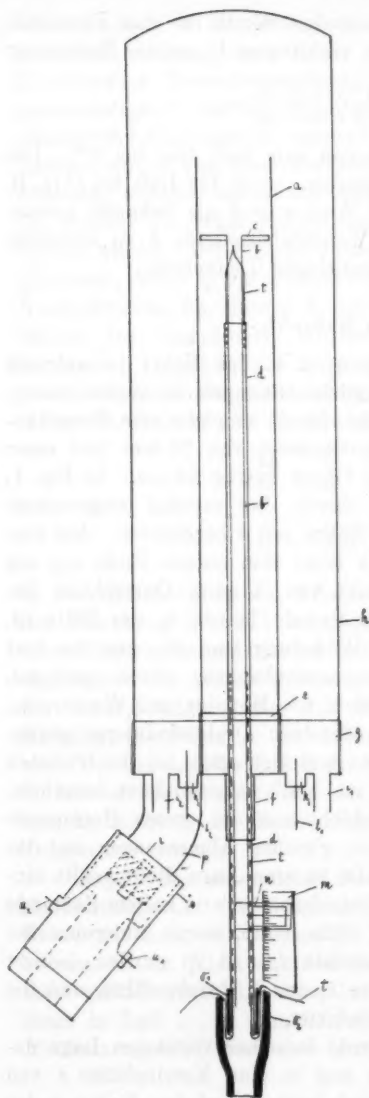


Fig. 1.

Meßrohres aufgelötet war. Dieser Boden bestand aus einer Messingscheibe, auf welche ein Stück Rohr aus dem gleichen Metall aufgesetzt war. In dieses paßte lose das Umhüllungsrohr *h*, ein am oberen Ende gewölbtes Glasrohr von 60 cm Länge und 7 cm Durchmesser. Um den Innenraum bei *g* gasdicht abzuschließen, wurde das untere Ende des Glasrohres außen mehrfach mit Isolierband umwickelt, so daß es ganz fest in das Messingrohr hineinpaßte. Diese Art der Abdichtung erwies sich als die sicherste und vollkommenste. Zu Anfang der Versuche war es versucht worden, eine Abdichtung durch Paraffin zu erzielen, doch begann dieses, wenn die Temperatur des Meßraumes längere Zeit hindurch auf 400° bis 500° gehalten wurde, zu schmelzen. Im übrigen stieg die Temperatur des unteren Endes des Meßrohres nur verhältnismäßig wenig, da das Porzellanrohr *a*, wie erwähnt, nur bis zu einer Entfernung von 12 cm vom unteren Ende mit den

Heizspiralen bewickelt war, und die Wärmeleitung durch das Porzellan hindurch nach unten hin nur sehr langsam erfolgte.

Der Boden g des Meßrohres enthielt eine Reihe von Bohrungen für Zu- und Ableitung der Gase, Einleiten der Schallwellen usw. In der Figur sind i_1 und i_2 zwei Rohransätze, von denen der eine mit einer Wasserstrahlpumpe, der andere eventuell unter Zwischenschaltung des Kontrollrohres mit den Gasentwicklungsapparaten in Verbindung gesetzt werden konnte. Zum Einleiten des Schalles diente ein nach außen gebogenes Messingrohr p , auf welches ein Gehäuse s aufgeschraubt war. In diesem Gehäuse befand sich ein Telephon mit Membran r ; die Stromzuführungen waren in derselben Weise wie bei den Heizdrähten, durch Hartgummiklötze u_1 und u_2 durch die Wand des Gehäuses isoliert hindurchgeführt.

Endlich war in den Boden des Meßrohres ein Messingrohr f von 6 cm Länge eingeschraubt, welches als Führung für den verschiebbaren Stempel diente. Der Stempel selbst bestand aus einem 60 cm langen Porzellanrohr b von 3 mm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke; dieses trug an seinem oberen Ende eine durchbohrte Porzellanscheibe c von 17 mm Durchmesser, so daß also zwischen Stempelscheibe und Porzellanrohr a auf jeder Seite ein Spielraum von 1,5 mm blieb. Über den Stempelschaft war ein Messingrohr d geschoben, dessen innerer Durchmesser ca. 1,5 mm größer war, als der äußere von b , und das genau in das Führungsrohr f hineinpaßte, so daß einerseits die Verschiebung vollkommen glatt und geräuschlos erfolgen konnte, andererseits gleichzeitig eine hinreichende Abdichtung bei f erzielt wurde. Zwischen Stempelschaft und Messingrohr d wurde die Abdichtung durch Mennigekitt herbeigeführt.

Zwischen b und d lagen, in ganz feine Glasröhrchen eingebettet, die beiden Drähte des Thermoelementes t , dessen Lötstelle unmittelbar hinter der Stempelscheibe angebracht war. Die Drähte sind der Übersichtlichkeit wegen in der Figur nur zum Teil gezeichnet, und zwar sind sie durch punktierte Linien angedeutet. Am unteren Ende des Stempelschaftes wurden sie folgendermaßen herausgeführt: Über das Ende des Schaftes wurde ein Stück Gummischlauch a_1 geschoben, und jeder Draht nach oben hin so umgebogen, daß

ein Kurzschluß durch das Messingrohr *d* hindurch unmöglich war. Über die Drähte wurde wiederum ein Gummischlauch α_2 geschoben, an den sich direkt der Hörschlauch anschloß.

Die Beobachtung des Schalles geschah somit durch die Bohrung des Stempelschaftes hindurch, wodurch natürlich die Anbringung eines seitlichen Rohransatzes, wie es von Kalähne ausgeführt war, überflüssig wurde. Die Deutlichkeit dieser Beobachtungsweise war außerordentlich groß und übertraf, wie bei Vorversuchen ermittelt wurde, die, welche bei Anbringung eines seitlichen Rohransatzes erreicht wurde, nicht unbeträchtlich.

Die Ablesung der Stempelstellung geschah mit Hilfe eines Index *n* und des vertikal parallel zum Stempel angebrachten Maßstabes *m*. Letzterer, sowie auch der für die Messungen am Kontrollrohr verwendete Maßstab, war an das Normalmeter des Institutes angeschlossen.

Um eine recht große Temperaturkonstanz zu erzielen, war auch das Umhüllungsrohr *h* des Meßrohres als elektrischer Ofen ausgebildet. Das Glasrohr war auf die der Länge des inneren Ofens entsprechende Strecke mit zwei Nickelspiralen

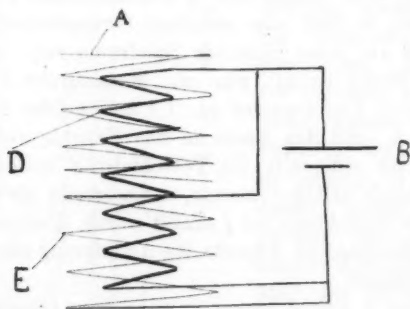


Fig. 2.

der gleichen Ganghöhe wie die der inneren bewickelt. Ihr Widerstand betrug kalt je 2,6 Ohm. Wie sich bei den Versuchen herausstellte, war es zweckmäßig, die innere Spirale des äußeren Ofens mit der unteren Hälfte der äußeren Spirale parallel zu schalten, und die obere Hälfte der äußeren Spirale stromlos zu lassen (vgl. vorstehendes Schaltungsschema). Auf

diese Weise wurde eine sehr große Temperaturkonstanz erzielt. Um die Spiralen herum waren in der bei elektrischen Öfen üblichen Weise abwechselnd Asbestlagen und Luftschichten zur Herabsetzung der Strahlungsverluste usw. angeordnet.

Das Kontrollrohr.

Abgesehen von den geringen Änderungen, die sich aus der Verwendung des Kontrollrohres für die Vergleichsmessungen bei Zimmertemperatur ergaben, war dasselbe in genau derselben Weise und in denselben Abmessungen ausgeführt, wie das Meßrohr. Das ganze Rohr war horizontal angeordnet; in dem (inneren) Rohr, in welchem die Resonanz erzeugt wurde, und das aus Glas hergestellt war, bewegte sich der aus einer Messingröhre von 3 mm innerem Durchmesser bestehende Stempel, der an seinem vorderen Ende eine Messingscheibe von 17 mm Durchmesser trug. Der messingene Stempelschaft wurde in ganz derselben Weise wie beim Meßrohr durch ein ihn fest umschließendes, am Boden des Gefäßes außerhalb desselben angebrachtes Messingrohr in horizontaler Lage gehalten und bei der Verschiebung geführt. Auch das Telephon war in eben derselben Weise wie beim Meßrohr angebracht.

Heizung und Temperaturmessung.

Die Heizung des Meßrohres geschah von zwei gesonderten Akkumulatorenbatterien aus, deren eine mit den Heizspiralen im Innern des Rohres (Ofen I) verbunden war, während die andere den Strom für die auf das Umhüllungsrohr gewickelten Spiralen (Ofen II) lieferte. Zwischen jede Batterie und den zugehörigen Ofen war ein Amperemeter und eine Serie von Widerständen geschaltet. Die eigentliche Heizung des Meßraumes erfolgte durch den (inneren) Ofen I, an den eine Spannung von 72 Volt gelegt wurde; die benötigten Stromstärken waren verhältnismäßig gering, da der Ofen äußerst ökonomisch arbeitete. Die bei den verschiedenen Temperaturen verbrauchten Wattzahlen sind nachfolgend graphisch aufgetragen; wie man sieht, verbrauchte der Ofen bei ca. 500° nur ca. 380 Watt, d. h. die Belastung betrug bei 72 Volt wenig mehr als 5 Amp.

Der (äußere) Ofen II diente hauptsächlich dazu, die durch Strahlung hervorgerufenen Wärmeverluste zu ersetzen; die an ihn gelegte Spannung betrug je nach der Temperatur 12 bis 36 Volt bei 3–6 Amp. Stromstärke.

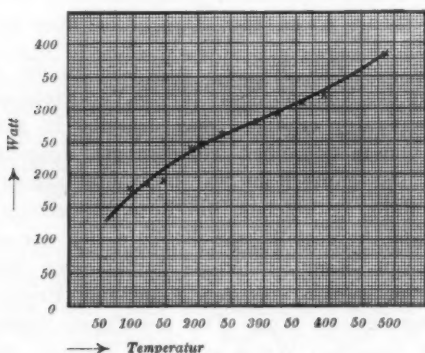


Fig. 3.

Die durch diese Art der Heizung erreichte Temperaturkonstanz war eine recht gute, besonders bei Füllung des Rohres mit schwefliger Säure und mit Chloräthyl, da in diesen wegen ihrer großen Dichte nur relativ kleine Wellenlängen auszumessen waren, so daß Temperaturkonstanz überhaupt nur auf eine Strecke von 15–20 cm erforderlich war. Bei den genannten beiden Gasen bestand in den ungünstigsten Fällen bei den höchsten Temperaturen (ca. 500°) im Rohr eine maximale Temperaturdifferenz von 3–5°, die jedoch durch wiederholtes Hin- und Herschieben des Stempels ausgeglichen werden konnte. Bis zu 300° konnte jedoch häufig von vornherein vollkommene Temperaturkonstanz längs der ganzen für die Messungen in Betracht kommenden Strecke des Rohres erzielt werden.

Nicht ganz so günstig lagen die Verhältnisse in Kohlensäure und vor allem in Luft. Es betrug jedoch die größte beobachtete Temperaturdifferenz bei 500° in Luft kaum 10°, und auch diese ließ sich auf die angegebene Weise durch Verschiebung des Stempels fast ganz beheben.

Die Messung der Temperatur geschah mit Hilfe eines von Siemens & Halske bezogenen Thermoelementes (vgl. oben) aus Silber-Konstantan von 2 m Länge. Es wurde zwischen 0 und 600° durch Vergleichung mit einem Thermoelement aus Eisen-Konstantan geeicht; die erhaltenen Werte stimmten bis auf $\pm 1^\circ$ mit denen der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beigegebenen Eich-tabelle überein, so daß das auf dieses bezogene, ebenfalls von Siemens & Halske gelieferte Galvanometer ohne weitere Anbringung einer Korrektur zur Ablesung benutzt werden konnte.

Das Galvanometer selbst war ein Drehspulinstrument mit Fadenaufhängung; es besaß zwei Skalen, auf denen direkt die Temperatur in Celsiusgraden abzulesen war, und deren eine für einen Meßbereich von 0–650°, die andere für einen Meßbereich von 0–1600° zu benutzen war. Die Temperatur ließ sich auf $\pm 1^\circ$ genau ablesen.

Die Zimmertemperatur, bzw. die Temperatur des Kontrollrohrs, wurde festgestellt durch zwei Thermometer, deren Angaben kontrolliert waren, und die eine Ablesung auf $\pm 0,1^\circ$ gestatteten. Während der Versuchsdauer war nur hin und wieder eine zeitliche Änderung der Zimmertemperatur festzustellen, und sie betrug auch dann im höchsten Fall nur 0,2–0,3°.

Die Schallquelle.

Zur Erregung der beiden in der Beschreibung der Versuchsanordnung erwähnten Telephone wurde ein Saitenunterbrecher benutzt. Die schwingende Saite, die eine Länge von ca. 14 cm besaß, trug in der Mitte einen Platinstift, der in ein Gefäß mit Quecksilber unter Alkohol tauchte. Das Gefäß war in vertikaler Richtung mit Hilfe einer Mikrometerschraube verstellbar. Dicht neben dem Platinstift waren die Pole eines kleinen ringförmigen Elektromagneten angebracht, der aus drei Akkumulatorenzellen mit ca. 4 Amp. gespeist wurde. Die Saite wurde von dem Strom zweier Akkumulatorenzellen durchflossen, und zwar war die Schaltung derartig getroffen, daß die Saitenhälfte, welche sich im Magnetfelde befand, zusammen mit einem kleinen Regulierwiderstand einen Stromkreis für sich bildete, während die andere Saitenhälfte mit den beiden (zueinander parallel geschalteten) Telefonen hintereinander

geschaltet lag. Parallel zur Unterbrechungsstelle lag ein Plattenkondensator, welcher den Unterbrechungsfunken fast ganz beseitigte.

Die Schwingungszahl der Saite ließ sich durch eine Schraube, welche bei Drehung die Saite stärker oder schwächer spannte, in ziemlich weiten Grenzen regulieren. Es zeigte sich bald, daß eine bestimmte Wellenlänge die günstigsten Resultate in bezug auf Lautstärke bei der Beobachtung ergab. Durch Spannen und Entspannen der Saite ließ sich vor Beginn der Messungen meist eine „günstige Wellenlänge“ im Meßrohr herstellen, wodurch es ermöglicht wurde, auch bei hohen Temperaturen, bei denen die geringe Dichte der Gase eine Abschwächung der Tonstärke hervorruft, außerordentlich scharfe und deutliche Maxima zu erhalten. Der Einfluß der Wellenlänge auf die Schallstärke war so beträchtlich, daß sogar Schwingungszahlen des Saitenunterbrechers festgestellt werden konnten, bei denen eine Beobachtung wegen der geringen Schallintensität so gut wie unmöglich wurde. Wahrscheinlich hängt die Erscheinung mit Resonanzerscheinungen im Umhüllungsrohr zusammen.

Der Saitenunterbrecher erforderte, wenn die Höhe der Quecksilberoberfläche einmal mit genügender Genauigkeit eingestellt war, fast keine Wartung. Jedoch machten die von dem Unterbrecher direkt zum Ohr gelangenden Schallwellen, als ersterer im Beobachtungszimmer aufgebaut war, eine exakte Messung fast unmöglich, obgleich der Gehörgang des nicht zur Messung benutzten Ohres durch ein Antiphon vor Schallwellen geschützt wurde. (Bei Messungen am Kontrollrohr wurde ein doppelter Hörschlauch, ähnlich denen der Phonographen verwendet, so daß der Schall von beiden Ohren aufgenommen wurde.)

Auch als der Unterbrecher außerhalb des Beobachtungsraumes in einer Fensternische des Korridors aufgestellt wurde, störte doch noch der durch die Wände ins Zimmer geleitete schwache Schall die Beobachtungen besonders durch die auch von Stevens beschriebene Erscheinung, daß man je nach Stellung des Kopfes Anschwellen und Abnehmen des Tones vernahm. Es wurde deshalb nötig, den Unterbrecher weit vom Beobachtungszimmer entfernt, im Keller aufzustellen, so

daß direkte Schallwellen die Genauigkeit der Messung nicht mehr beeinflussen konnten.

Die Möglichkeit der Beseitigung dieses für die Beobachtungsschärfe recht wesentlichen Einflusses scheint mir ein erheblicher Vorteil gegenüber der Stevensschen Methode der Schallerzeugung mittels einer Stimmgabel zu sein, von der stets direkte Schallwellen zum Ohr gelangen, und alle die störenden Nebenerscheinungen, wie sie Stevens beschrieben hat, hervorrufen.

Von den beiden Telephonen wurden nur Schallwellen in das Innere der Rohre gesandt, direkte Schallwellen durch die Luft hindurch machten sich nie bemerkbar, zumal die beiden Telephonegehäuse zwecks vollkommener Schalldämpfung mit Watte umwickelt und, durch die Watte von ihnen isoliert, in Stativklammern eingeklemmt waren.

Herstellung der Gase.

Die zur Messung benutzte Luft wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe durch Kontrollrohr und Meßrohr hindurchgesaugt, nachdem sie eine Reihe von Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und solche mit Kalilauge passiert hatte.

Die Kohlensäure wurde hergestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor. Um einen lang anhaltenden Gasstrom von der nötigen Stärke erzeugen zu können, wurde anstatt eines Kippschen Apparates ein 50 cm hohes Standgefäß benutzt, in welches von oben her ein Glassylinder hineinragte, der an seinem unteren Ende eine enge Öffnung besaß. Das Standgefäß wurde mit Salzsäure, der innere Zylinder mit Marmorstücken angefüllt. Der Kohlensäurestrom passierte drei Waschflaschen, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren und zwei mit Natriumkarbonat beschickte Glasröhren. Ehe die Kohlensäure, wie auch die anderen Gase, in die Rohre hineingelassen wurde, wurden diese mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert; dann wurde der Gasstrom eingelassen, der Hahn des Entwicklungsapparates geschlossen, die Rohre von neuem evakuiert, wiederum Gas eingelassen usw. Zum Schluß wurde längere Zeit hindurch ein konstanter Gasstrom durch die Rohre hindurchgesaugt, und endlich wurden sämtliche Verbindungen mit der Atmosphäre durch Quetschhähne ab-

geschlossen. Die an den Hörschläuchen angebrachten Quetschhähne wurden stets erst geöffnet, wenn der durchbohrte Hartgummistopfen, in welchen jeder Hörschlauch endigte, ins Ohr gesteckt war, so daß durch Diffusion keine Luft in die Rohre hineingelangen konnte. Bei einigen Messungen wurde außerdem als Abschluß für den Hörschlauch eine Gummimembran benutzt, die sich in einzelnen Fällen insofern von Vorteil erwies, als sie Nebengeräusche, wie sie manchmal auftraten, wirksam abdämpfte.

Um die in den Rohren vorhandene Luft gründlich herauszuspülen, wurde bei Kohlensäure, schwefliger Säure und Äthylchlorid die Gaszufuhr durch den Stempel hindurch bewerkstelligt, und zwar in der Weise, daß die Stempelscheibe sich dabei am unteren bzw. hinteren Ende der Rohre befand.

Die schweflige Säure wurde erhalten durch Auftropfen von verdünnter Schwefelsäure auf Natriumbisulfitlauge. Getrocknet wurde das Gas durch Überleiten über konzentrierte Schwefelsäure. Durch die Eigenschaft der schwefligen Säure, die Schleimhäute der Nase und der Luftwege außerordentlich stark zu reizen, war eine scharfe Kontrolle dafür gegeben, ob die an den Rohren befindlichen Abdichtungen usw. wirklich genügten. Es zeigte sich, daß auch bei den höchsten Temperaturen aus den Rohren kein Gas austrat.

Das Äthylchlorid, welches bis zu ca. 300° untersucht wurde, da oberhalb dieser Temperatur eine Zersetzung zu befürchten war, wurde in zugeschmolzenen Glaskolben von je 100 g Inhalt von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Eine Reinigung des Gases war unnötig; wie sich nach Verbrauch des Inhaltes zeigte, blieb in den Glasgefäßen kein Rückstand, ein Zeichen für die hohe Reinheit der Substanz.

Korrekturen.

Es ist schon gesagt worden (vgl. p. 738), daß die zur Berechnung von k bei der Meßtemperatur benutzte Gleichung nur unter der Bedingung Gültigkeit besitzt, daß die Konstante γ keine Änderung mit der Temperatur erleidet. Diese Voraussetzung trifft jedoch wahrscheinlich nicht genau zu. Näheres über die Größe der eventuellen Änderungen von γ mit der Temperatur ist nicht bekannt. Über die Größe von γ

selbst existieren eine Reihe von Untersuchungen¹⁾, deren übereinstimmendes Resultat darin besteht, daß die aus den Beobachtungen sich ergebenden Werte von γ weit größer als die theoretisch errechneten sind.

Bekanntlich lautet die Kirchhoffsche Formel, in welcher V die Schallgeschwindigkeit in freier Luft, v diejenige in einem Rohr vom Durchmesser $2r$ und n die Schwingungszahl des verwendeten Tones ist

$$v = \frac{V}{1 + \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}}$$

Man kann durch Kombination der Beobachtungen an zwei Rohren von verschiedenem Radius (r_1 und r_2) γ bestimmen aus der Gleichung

$$\gamma = \frac{r_1 \cdot r_2 (v_1 - v_2) \cdot 2\sqrt{\pi n}}{v_1 \cdot r_1 - v_2 \cdot r_2}$$

Theoretisch läßt sich γ aus der Kirchhoffschen Gleichung berechnen:

$$\gamma = \sqrt{\mu} + \left(\frac{V}{b} - \frac{b}{V} \right) \sqrt{v},$$

wo

$$\mu = \frac{\text{Reibungskonstante}}{\text{Dichte}},$$

$$v = \frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{Dichte} \times \text{spez. Wärme bei konst. Volumen}}$$

ist und b den Newtonschen Wert der Schallgeschwindigkeit im freien Raum darstellt. Die mit Hilfe dieser Gleichung berechneten Werte von γ sind nun, wie gesagt, stets kleiner als die beobachteten, so daß man wohl berechtigt ist, den Schluß zu ziehen, daß die Kirchhoffsche Formel sich nicht den vorhandenen Verhältnissen vollkommen anpaßt.

Aus den schon erwähnten Messungen von Kalähne läßt sich die Größe von γ bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Diese Bestimmung hat Kalähne nicht vorgenommen. Er hat aus seinen Beobachtungen in zwei Rohren von 12,5 und 20 mm

1) J. Sturm, Ann. d. Phys. 14. p. 822. 1904; J. Müller, Ann. d. Phys. 11. p. 331. 1903; F. A. Schulze, Ann. d. Phys. 13. p. 1060. 1904; E. H. Stevens, Ann. d. Phys. 7. p. 285. 1902.

Durchmesser folgende Werte für die halben Wellenlängen in diesen beiden Rohren gefunden.

Temperatur	$\lambda/2$ in Rohr I (2 $r = 12,5$ mm)	$\lambda/2$ in Rohr II (2 $r = 20,0$ mm)	Differenz (II—I)
0°	161,63	161,91	+0,28
300	232,93		
450	262,11	262,99	+0,88
700	302,89	303,71	+0,82
900	333,60	334,69	+1,09

Aus diesen Daten erhält man mit Hilfe der Gleichung

$$\gamma = \frac{r_1 \cdot r_2 (v_1 - v_2) 2 \sqrt{\pi n}}{r_1 \cdot r_1 - r_2 \cdot r_2},$$

wenn man statt der Schallgeschwindigkeit v die Wellenlänge λ einführt¹⁾, und $n = 1024$ (vgl. die Arbeit von Kalähne) setzt:

Temperatur	γ
0°	0,003285
450	0,006383
700	0,005141
900	0,006212

Für 300° läßt sich γ nicht berechnen, da Kalähne bei dieser Temperatur Messungen nur in einem Rohr vorgenommen hat.

Die mit Hilfe der von Kalähne gegebenen Daten ausgeführte Berechnung von γ ergibt, wie man sieht, Werte, die mit wachsender Temperatur bald ab-, bald zunehmen. Vergleicht man die Werte mit denen anderer Beobachter, so sieht man zunächst, daß sie z. B. viel kleiner als die von Stevens²⁾ aus seinen Beobachtungen errechneten sind. Stevens fand nämlich

$$\gamma_{20} = 0,0074$$

und

$$\gamma_{900} = 0,039.$$

F. A. Schulze³⁾ berechnete aus seinen Beobachtungen mit tiefen Tönen in engen Glasröhren bei Zimmertemperatur

1) Als Längeneinheit ist das Meter zu wählen.

2) E. H. Stevens, Ann. d. Phys. 7. p. 285. 1902.

3) F. A. Schulze, l. c.

im Mittel $\gamma = 0,0078$, ein Wert, der den Stevensschen nahekommt. Sturm¹⁾ fand, daß γ überhaupt keine konstante Größe besitzt, sondern vielmehr in weiten Grenzen schwankt; ähnliches beobachtete Müller²⁾, aus dessen Messungen ein Schwanken von γ zwischen 0,00314 und 0,01663 sich ergab. Der theoretische Wert von γ bei trockener Luft von Zimmertemperatur ist $\gamma = 0,006$, ein Wert, der mithin größer ist, als der sich aus den Kalähneschen Beobachtungsdaten ergebende Wert. Bei der Fülle der in ihren Angaben sich widerstreitenden, vorliegenden Daten, sowie bei der offenbaren Unsicherheit der aus den Kalähneschen Messungen berechneten Werte erscheint es mir nicht statthaft, die obigen Werte zu benutzen, um eine durch die Änderung von γ mit der Temperatur notwendige *exakte* Korrektur an den Messungsergebnissen vorliegender Arbeit anzubringen.

Legt man einer derartigen Korrektur die beiden Werte $\gamma_0 = 0,003285$ und $\gamma_{450} = 0,006383$ zugrunde, so würde man für die Messungen bei 0° und 450° die Gleichungen erhalten:

$$v_0 = V_0 \left(1 - \frac{0,003285}{2r\sqrt{\pi n}} \right)$$

und

$$v_{450} = V_{450} \left(1 - \frac{0,006383}{2r\sqrt{\pi n}} \right).$$

Aus diesen Gleichungen erhält man durch einige einfache Umformungen die zur Berechnung der Korrektur dienende Beziehung

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(2r\sqrt{\pi n} - 0,003285)^2}{(2r\sqrt{\pi n} - 0,006383)^2} \cdot \frac{k_2'}{k_1'}.$$

Hierin bedeutet k_2'/k_1' das Verhältnis der Werte von k bei 450 und 0° , das man aus den Messungen *unter Vernachlässigung der Änderung von γ mit der Temperatur* erhält, k_2/k_1 dasselbe Verhältnis unter Berücksichtigung dieser Änderung.

Es ist also

$$\frac{(2r\sqrt{\pi n} - 0,003285)^2}{(2r\sqrt{\pi n} - 0,006383)^2}$$

der Korrektionsfaktor.

1) J. Sturm, l. c.

2) J. Müller, l. c.

Setzt man $2r = 0,02$ m und $n = 1024$ (diese Schwingungszahl entspricht ungefähr dem Mittel der bei vorliegenden Messungen verwendeten Schwingungszahlen), so erhält man:

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,0055 \cdot \frac{k_2'}{k_1'}$$

Für Luft sind nun bei den nachstehenden Messungen für k_2'/k_1' in der Nähe von 450° folgende Werte gefunden:

Temperatur	k_2/k_1
393,8	0,9978
527,2	0,9985

Setzt man diese Werte in die obenstehende Korrekktionsgleichung ein, so erhält man

Temperatur	k_2/k_1
393,8	1,0033
527,2	1,0040

Die Korrektur hebt also die durch die Beobachtungen festgestellte geringe Abnahme von k mit der Temperatur auf. (Es resultiert sogar eine geringe Zunahme.) Wegen der Unsicherheit der aus den Kalähneschen Zahlen gewonnenen Daten über die Veränderlichkeit von γ mit der Temperatur ist es von Interesse, diese Größe aus der *Theorie* zu bestimmen, was nachstehend ausgeführt werden soll; das Gleiche soll für Kohlensäure durchgeführt werden, da für dieses Gas keine Versuchsdaten (Buckendahl gibt in seiner Arbeit keine Zahlen) vorliegen.

Es sei also zunächst die Abhängigkeit der Konstante γ von der Temperatur für Luft aus der Gleichung bestimmt:

$$\gamma = \sqrt{\mu} + \left(\frac{v}{b} - \frac{b}{v} \right) \sqrt{v}.$$

Hierin bedeutet, wenn η die Reibungskonstante, κ die Konstante der Wärmeleitfähigkeit, und ϱ die Dichte des Gases ist,

$$\mu = \frac{\eta}{\varrho} \quad \text{und} \quad v = \frac{\kappa}{\varrho \cdot c_v}$$

c_v = spez. Wärme bei konstantem Volumen). Es ist also

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\varrho}} + \sqrt{\frac{\kappa}{\varrho \cdot c_v}} \left(\frac{v}{b} - \frac{b}{v} \right).$$

Nun besteht aber zwischen η und α die aus der kinetischen Gastheorie bekannte Beziehung

$$\alpha = 1,53 \cdot \eta \cdot c_v,$$

so daß man erhält

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\varrho}} \cdot \left(1 + \sqrt{1,53} \left(\frac{v}{b} - \frac{b}{v}\right)\right).$$

Die in der Klammer stehende GröÙe v/b darf durch \sqrt{k} ersetzt werden, so daß die Gleichung die Gestalt annimmt:

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\varrho}} \left(1 + \sqrt{1,53} \left(\frac{k-1}{\sqrt{k}}\right)\right).$$

Bei Luft ist nun nach der großen Zahl der vorliegenden übereinstimmenden Beobachtungen k von der Temperatur unabhängig, so daß die Temperaturabhängigkeit von γ durch die Änderungen von η und ϱ mit der Temperatur gegeben ist. Für die Temperatur t ist nach Sutherland¹⁾

$$\eta_t = \eta_0 \cdot \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \sqrt{1 + \frac{t}{273}},$$

wo η_0 der Wert von η für 0° , T die absolute Temperatur, t die Temperatur in Celsiusgraden und C eine Konstante bedeutet, deren GröÙe von verschiedenen Beobachtern gemessen worden ist. Für Luft darf ferner gesetzt werden:

$$\varrho = \frac{\varrho_0 \cdot 273}{T}.$$

Es resultiert somit folgende Gleichung, aus der die Änderung von γ mit der Temperatur für Luft bestimmt werden kann:

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta_0 \cdot T \left(1 + \frac{C}{273}\right) \sqrt{1 + \frac{t}{273}}}{\varrho_0 \cdot 273 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}} \left[1 + \sqrt{1,53} \left(\frac{k-1}{\sqrt{k}}\right)\right].$$

In dieser Gleichung sei jetzt $k = 1,4006$, ferner $t = 527,2$

1) Sutherland, Phil. Mag. (5) 36. p. 507. 1893.

(vgl. unten) und entsprechend $T=800,2$ gesetzt, endlich $e_0 = 0,001293$. Für η_0 liegen folgende Beobachtungen vor:

$\eta_0 \cdot 10^7$	Beobachter:
1720	O. E. Meyer
1811	Schultze
2208	"
1679	Schumann
1733,1	Breitenbach

Die Werte mit Ausnahme des ersten der beiden von Schultze beobachteten stimmen einigermaßen untereinander überein; der aus ihnen mit Ausschluß des erwähnten Wertes von Schultze berechnete Mittelwert beträgt

$$\eta_0 \cdot 10^7 = 1737,7.$$

Für C ist beobachtet:

C	Beobachter:
113	Sutherland
111,3	Rayleigh
119,4	Breitenbach

Der Mittelwert ist $C = 114,6$.

Bei Verwendung dieser beiden Werte erhält man (Meter und Sek. als Einheit):

$$\gamma_{527,2} = 0,01298.$$

Bei Verwendung eben derselben Werte ergibt sich für γ bei 0° :

$$\gamma_0 = 0,005202.$$

Danach ist: bei ca. 500° γ etwa 2,5mal so groß als bei 0° . Die beiden so berechneten Werte sind nun wieder zur Ermittlung des Korrektionsfaktors zu verwenden; seine Größe ergibt sich zu

$$\frac{(2r\sqrt{\pi n} - 0,005202)^2}{(2r\sqrt{\pi n} - 0,01298)^2}.$$

Nachdem man hierin wieder $2r = 0,02$ m und $n = 1024$ gesetzt hat, ergibt sich

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,014 \cdot \frac{k_2'}{k_1'}.$$

Die sich theoretisch ergebende Korrektion ist also verhältnismäßig groß. Um sie mit der aus den Kalähneschen und

Stevensschen Messungen sich ergebenden zu vergleichen, ist es interessant, dieselbe für die Temperatur von 900° ebenfalls auf oben angegebene Weise zu berechnen. Man erhält bei Verwendung der angeführten Zahlen für diese Temperatur

$$\gamma_{900} = 0,01765.$$

Dieser Wert ist ca. 3,4mal größer als der Wert bei 0° . Aus den Kalähneschen Werten ergibt sich γ bei 900° nur 1,9mal, aus den Stevensschen dagegen 5,3mal so groß als bei 0° , der theoretische Wert liegt demnach in der Mitte.

Es bleibt noch übrig, die Veränderlichkeit von γ mit der Temperatur für Kohlensäure zu berechnen; zu diesem Zwecke ist in der oben verwendeten Formel die Dichte ρ bei der Meßtemperatur mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu berechnen, ferner ist, wenn man $t = 484,5$ (vgl. unten) setzt, für k der Wert 1,2506 (vgl. die Meßresultate) einzusetzen. Endlich ist in Kohlensäure für η_0 beobachtet:

$\eta_0 \cdot 10^7$	Beobachter:
1432	Puluj
1382,1	v. Obermayer
1497,2	Schumann
1387,9	Breitenbach

Der Mittelwert ist $\eta_0 \cdot 10^7 = 1424,8$.

Für die Konstante C ist zu setzen: $C = 277$. Aus diesen Zahlen ergibt sich für die Temperatur $484,5^{\circ}$:

$$\gamma = 0,01159.$$

Auf die gleiche Weise erhält man für 0° :

$$\gamma_0 = 0,003561.$$

Diese beiden Werte führen auf die Korrekptionsgleichung:

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,0143 \cdot \frac{k_2'}{k_1'}.$$

Die theoretische Korrektion ist also für Kohlensäure annähernd von derselben Größe wie bei Luft.

Leider läßt sich jedoch, wie schon erwähnt, auch die theoretische Korrektion nicht zu einer wirklich exakten Verbesserung der Meßergebnisse verwenden, da die Kirchhoffsche Theorie nach den Messungen von Sturm und Müller nur bis zu einem gewissen Grade der Annäherung überhaupt zutrifft.

Außer der eben behandelten Korrektur kommt bei der Auswertung der Messungen noch eine zweite in Frage, deren Größe sich freilich nur ziemlich oberflächlich schätzen läßt. Es ist die Korrektur, welche hervorgerufen wird durch die thermische Kontraktion des Messingrohres, welches um den Porzellanstempel im Meßrohr lag, und welches den Index zur Ablesung trug. Die Länge des im Innern des Meßrohres befindlichen Messingrohres betrug 34 cm; von diesen lagen 22 cm im Innern des eigentlichen Ofens, wenn die Stempelscheibe sich am oberen Ende des Ofens befand. Bei den Messungen waren nun folgende Längenänderungen zu berücksichtigen: Die Stempelscheibe befand sich, wenn nicht abgelesen wurde, in der Nähe des ersten Knotens, d. h. es befanden sich ca. 24 cm des Messingrohres innerhalb des Meßrohres, von diesen wieder 12 cm innerhalb des Ofens. Zwischen zwei Ablesungen wurde es um 20 cm verschoben, so daß nach der Verschiebung noch 4 cm innerhalb des Meßrohres lagen. Von den 24 cm gelangten somit 12 cm von ca. 100°, welches wohl die mittlere Temperatur des Raumes zwischen unterem Ende des Ofens einerseits und des Meßrohres andererseits sein dürfte, auf 20° herab. Dadurch verkürzen sich diese 12 cm, wenn der Ausdehnungskoeffizient des Messings zu 0,000019 gesetzt wird, um 0,018 cm. Von den übrigen 12 cm kühlen sich 8 cm von 500° (bei den höchsten Meßtemperaturen) auf 20° ab, die übrigen 4 cm von 500° auf 100°. Die daraus resultierende Verkürzung beträgt $0,073 + 0,030$ cm. Die so berechneten Verkürzungen können nun jedoch in Wirklichkeit nicht auftreten, da während der sehr kurzen Zeit, welche absichtlich nur auf jede Ablesung am unteren Ende des Meßrohres verwendet wurde, niemals eine so starke Abkühlung, wie angenommen, eintreten kann. Daß dies tatsächlich zutrifft, kann man aus dem Umstande folgern, daß das Thermoelement beim Emporschieben des Stempels im Höchsthalle ein Schwanken um wenige Grade anzeigte. Als wahrscheinliche mittlere Werte für die Abkühlungsgrößen dürften wohl folgende angenommen werden:

12 cm kühlen sich von ca. 100° auf ca. 80° ab.

Verkürzung: 0,0046 cm.

12 cm kühlen sich von ca. 500° auf ca. 400° ab.

Verkürzung: 0,0228 cm.

Die gesamte Verkürzung beträgt demnach

$$0,27 \text{ mm, d. h. rund } \frac{1}{4} \text{ mm.}$$

Es dürfte wohl übrigens auch dieser Wert noch zu hoch begriffen sein, da innerhalb der kurzen Beobachtungsdauer auch eine Abkühlung um 100° nicht zu erwarten ist. Außerdem gilt die berechnete Korrektion für die höchsten Beobachtungstemperaturen, für alle übrigen ist sie entsprechend kleiner. Da die Ruhestellung des Stempels der Lage der Stempelscheibe am ersten Knoten entspricht, so verursacht die Verkürzung des Messingrohres beim Abwärtsschieben des Stempels eine scheinbare Verkürzung der Wellenlänge, d. h. die abgelesenen halben Wellenlängen sind um den Betrag der obigen Korrektion zu klein.

Es ist also zu setzen:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(\lambda_2 + \frac{1}{2})^2 (1 + \alpha t_1)}{\lambda_1^2 (1 + \alpha t_2)}.$$

Die Ablesung ergibt aber

$$\frac{k_2'}{k_1'} = \frac{\lambda_2^2 (1 + \alpha t_1)}{\lambda_1^2 (1 + \alpha t_2)}.$$

Daraus erhält man

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(\lambda_2 + \frac{1}{2})^2}{\lambda_2^2} \cdot \frac{k_2'}{k_1'}.$$

Setzen wir hierin $\lambda_2 = 400 \text{ mm}$, so ergibt sich die Größe des Korrektionsfaktors zu 1,003, so daß k_2/k_1 sich aus dem aus den Beobachtungen berechneten k_2'/k_1' mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,003 \cdot \frac{k_2'}{k_1'}$$

ermitteln läßt.

Die ohne Anbringung der Korrekturen berechneten Werte von k_2/k_1 sind also 0,3 Proz. zu klein.

Es sei zum Schluß noch die Korrektion berechnet, welche hervorgerufen wird, wenn man die Abkühlungen als tatsächlich stattfindend annimmt, welche zuerst angegeben waren, die Abkühlungen also, welche eintreten würden, wenn nach Verschieben des Stempels letzterer dauernd am unteren Ende des Meßrohres verharren würde. Die hierdurch hervorgerufene

Verkürzung beträgt, wie oben berechnet, in Summa 1,21 mm. Setzt man wieder $\lambda_2 = 400$ mm, so erhält man

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,0121 \cdot \frac{k_2'}{k_1'}.$$

Unter diesen Umständen würde also k_2/k_1 um 1,2 Proz. zu klein beobachtet werden.

Wie schon oben bemerkt, dürften wohl auch die angenommenen Abkühlungswerte noch zu hoch gegriffen sein, so daß in Wirklichkeit eine den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende exakte Korrektur noch weniger als 0,3 Proz. betragen würde. Man darf das wohl auch aus der Tatsache folgern, daß die für k_2/k_1 in Luft gemessenen Werte bis zu über 500° von außerordentlich großer Konstanz waren, und nur eine ganz geringe Abnahme (um ca. 0,2 Proz.) zeigten, eine Abnahme, die — Unveränderlichkeit von k mit der Temperatur, wie sie andere Beobachter gefunden haben, vorausgesetzt — ausgeglichen werden müßte durch die Summe der beiden besprochenen Korrekturen, die ja beide nach derselben Seite hin die Werte von k_2/k_1 verbessern.

Nachtrag.

Erst nach Beendigung des größten Teiles der Messungen wurde ich infolge einer Arbeit von Thiesen¹⁾ aufmerksam auf die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt unternommenen Messungen über die Abhängigkeit von k von der Temperatur (vgl. Tätigkeitsberichte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt²⁾) mittels der Methode des geschlossenen Resonators. Genauere Daten über die Versuchsergebnisse sind noch nicht bekannt geworden; es sei jedoch der Vollständigkeit halber auf die zitierten Arbeiten an dieser Stelle hingewiesen.

II. Die Messungen.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurde eine Reihe von Vorversuchen in der Weise angestellt, daß sowohl

1) M. Thiesen, Ann. d. Phys. 25. p. 506. 1908.

2) Zeitschr. f. Instrumentenk. 1906, 1907.

Meßrohr als auch Kontrollrohr mit trockener, kohlensäurefreier Luft von Zimmertemperatur angefüllt, und in beiden Rohren die halbe Wellenlänge gemessen wurde. Die Resultate dieser Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt und ergeben eine Übereinstimmung bis auf ca. 0,1 mm zwischen den beiden halben Wellenlängen, eine Übereinstimmung, wie sie bei einer Ablesungsmöglichkeit von 0,1 mm recht befriedigend genannt werden kann.

Tabelle 1.

Meßrohr			Kontrollrohr		
1. Max.	2. Max.	Diff.	1. Max.	2. Max.	Diff.
911,0	767,8	143,2	735,2	878,4	143,2
910,9	767,8	143,1	735,0	878,0	143,0
911,0	768,0	143,0	735,5	878,3	142,8
911,0	768,0	143,0	735,0	878,0	143,0
910,5	767,5	143,0	735,0	878,1	143,1
910,8	767,5	143,3	735,3	878,5	143,2
911,0	767,7	143,3	735,1	878,5	143,4
911,0	768,0	143,0	735,0	878,0	143,0
910,5	767,0	143,5	735,3	878,6	143,3
911,0	767,7	143,3	735,2	878,1	142,9
Mittel: 143,17			Mittel: 143,09		

Die Abweichung der beiden Werte voneinander ist 0,08 mm; der mittlere Fehler der in der Tabelle zusammengestellten Beobachtungen beträgt im Meßrohr $\pm 0,056$ mm, im Kontrollrohr $\pm 0,059$ mm.

Bei höheren Temperaturen wurden natürlich die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen untereinander größer, jedoch kamen Abweichungen von 2 mm nur sehr selten vor; sie hielten sich gewöhnlich in den Grenzen von ca. ± 1 mm. Um ein Bild von der erreichten Genauigkeit bei höheren Temperaturen zu geben, ist nachfolgend eine Beobachtungsreihe von 10 Ablesungen bei der Temperatur von 300° willkürlich aus dem vorliegenden Material herausgegriffen worden.

Tabelle 2.

1. Maximum	2. Maximum	Differenz	Abweichung vom Mittelwert
892,5	695,5	197,0	+ 1,29
892,0	696,2	195,8	+ 0,09
891,5	697,0	194,5	- 1,21
891,8	697,0	194,8	- 0,91
892,2	697,3	194,9	- 0,81
893,0	697,8	195,2	- 0,51
892,3	697,0	195,3	- 0,41
892,5	697,0	195,5	- 0,21
893,0	696,0	197,0	+ 1,29
892,3	695,2	197,1	+ 1,39

Der mittlere Fehler beträgt somit $\pm 0,3107$ mm.

Nachdem durch diese Versuche konstatiert worden war, daß die Methode Resultate von geforderter Genauigkeit lieferte, wurde mit den eigentlichen Messungen begonnen.

Messungen in Luft.

Den Messungen in Luft wurde der von Stevens ermittelte und von Buckendahl ebenfalls benutzte Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen $k = 1,4006$ zugrunde gelegt. Der Wert von k für die Beobachtungstemperaturen wurde aus der schon erwähnten Gleichung (vgl. p. 738)

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\lambda_2^2 (1 + \alpha t_1)}{\lambda_1^2 (1 + \alpha t_2)}$$

berechnet, wo $\alpha = 0,003667$ gesetzt ist.

Beobachtet wurde im ganzen bei sechs verschiedenen Temperaturen, deren höchste $527,2^\circ$ betrug. In der folgenden Tab. 3 sind die im Meßrohr und Kontrollrohr beobachteten halben Wellenlängen nebeneinander gestellt und in der dritten Spalte der Tabelle der aus ihrem Verhältnis berechnete Wert der Größe k_2/k_1 angegeben.

Tabelle 3.

Temperatur	$\lambda/2$ im Meßrohr	$\lambda/2$ im Kontrollrohr	k_2/k_1
191,5	194,16	153,58	0,9996
197,9	195,71	153,98	0,9990
299,0	229,66	163,98	0,9987
362,6	222,02	150,29	0,9989
393,8	245,25	162,18	0,9978
527,2	254,76	153,70	0,9985

Bis zu 527,2° findet demnach eine Abnahme von k um ca. 0,2 Proz. statt; Kalähne hat bei seinen Messungen zwischen 0° und 700° eine Abnahme von k um 0,4 Proz. erhalten. In nachstehender Fig. 4 sind die Meßresultate graphisch aufgetragen (Ordinate: k , Abszisse: Temperatur).

Die oben besprochenen Korrekturen würden, wie schon erwähnt, aus der gemessenen kleinen Abnahme von k eine kleine Zunahme machen. Bei der Unsicherheit dieser Korrekturen kann man demnach k bis auf 1 Proz. als unveränderlich mit der Temperatur zwischen 0° und 500° annehmen.

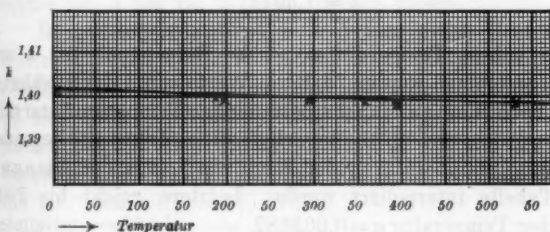


Fig. 4.

Messungen in Kohlensäure.

Für Kohlensäure wurde zunächst auf die oben beschriebene Weise (vgl. p. 738) der Wert von k für Zimmertemperatur ermittelt. Als Mittelwert der Beobachtungen bei 13,5° bis 16,5° wurde erhalten:

$$k = 1,3008.$$

Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0,0007$. Die Messungen anderer Beobachter haben folgende Daten ergeben:

Beobachter:	k	Beobachter:	k
Dulong	1,336	Lummer u. Pringsheim	1,2961
Masson	1,287	Maneuvrier	1,298
Regnault	1,368	Cazin	1,291
Wüllner	1,311	Röntgen	1,3052
Low	1,2911	Buckendahl	1,2990

Zur Berechnung dieses, wie auch aller übrigen k -Werte für Kohlensäure ist die Größe des Ausdehnungskoeffizienten der in Winkelmanns Handbuch¹⁾ gegebenen Tabelle nach Messungen von Amagat entnommen. Da jedoch aus den zitierten früheren Arbeiten über die Abnahme von k mit der Temperatur in Kohlensäure es nicht mit Gewißheit hervorgeht, daß die Abweichungen dieses Gases von den Gasgesetzen berücksichtigt worden sind, so habe ich aus jeder Messung k sowohl unter Berücksichtigung dieser Abweichungen, als auch unter der Annahme berechnet, daß die Kohlensäure sich wie ein ideales Gas verhält ($\alpha = 0,003667$). Unter letzterer Voraussetzung erhält man als Mittelwert für k bei $13,5^\circ$ bis $16,5^\circ$:

$$\underline{k = 1,3014.}$$

Für höhere Temperaturen ist die Berechnung von k derartig vorgenommen worden, daß die Werte von α der erwähnten Tabelle nach Amagat für die betreffenden Temperaturintervalle benutzt wurden, und für die innerhalb dieser Intervalle liegenden Beobachtungstemperaturen der Wert von α aus der Amagatschen Tabelle interpoliert wurde. Letztere reicht bis 250° , bei welcher Temperatur $\alpha = 0,003682$, also nahe übereinstimmend mit dem Ausdehnungskoeffizienten für ideale Gase, ist. Für Temperaturen oberhalb 250° wurde aus diesem Grunde der Wert $\alpha = 0,003682$ als richtig angesehen und zur Berechnung benutzt.

In Tab. 4 sind nun die Meßergebnisse für die verschiedenen Beobachtungstemperaturen zusammengestellt.

1) Winkelmanns Handbuch der Physik 3. p. 127. 1906.

Tabelle 4.

Temperatur	$\lambda/2$ im Meßrohr in mm	$\lambda/2$ im Kontrollrohr in mm	k_2/k_1	(k_2/k_1)
149,7	176,70	146,17	0,9952	0,9981
190,2	166,50	131,68	0,9917	0,9950
284,5	172,02	124,06	0,9872	0,9910
393,2	183,53	121,69	0,9791	0,9828
484,5	232,86	146,38	0,9614	0,9648

Die in der vierten Spalte der Tabelle stehenden Werte von k_2/k_1 sind unter Benutzung der Amagatschen Tabelle, wie oben angegeben, berechnet, während die in der fünften Spalte angeführten, eingeklammerten Werte unter Vernachlässigung der Abweichungen von den Gasgesetzen erhalten worden sind. Aus der Tabelle geht hervor, daß das Verhältnis k der spezifischen Wärmen in Kohlensäure zwischen Zimmertemperatur und ca. 500° um fast 4 Proz. abnimmt, ein Resultat, das mit den Messungen von Buckendahl nicht übereinstimmt. Letzterer findet vielmehr zwischen 0° und 1000° eine Abnahme von nur 0,7 Proz., während frühere Messungen von Wüllner¹⁾ zwischen 0° und 100° eine Abnahme von k um ca. 3 Proz. ergeben haben.

In der folgenden Tab. 5 sind nun unter Benutzung des Wertes $k_1 = 1,3008$ die Werte von k für die oben angegebenen Temperaturen berechnet worden; neben ihnen stehen wiederum die sich unter der Voraussetzung für k ergebenden Werte, daß die Kohlensäure sich wie ein ideales Gas verhält. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich eine Abnahme von k zwischen 0° und 500° um nur ca. 3,5 Proz.

Tabelle 5.

Temperatur	k	(k)
13,5—16,5°	1,3008	1,3014
149,7	1,2946	1,2989
190,2	1,2900	1,2949
284,5	1,2842	1,2897
393,2	1,2736	1,2790
484,5	1,2506	1,2556

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321. 1878.

Die in der zweiten Spalte der Tabelle enthaltenen k -Werte sind in Fig. 5 graphisch aufgetragen (Abszisse: Temperatur; Ordinate: k). Die resultierende Kurve fällt, wie man sieht, bis zu ca. 350° langsam, um von hier ab eine stärkere Neigung gegen die Abszissenachse anzunehmen. Eine andere Gestalt erhält die Kurve, wenn man die oben berechneten Korrekturen an dem Werte von k für $484,5^\circ$ anbringt. Man findet dann für diese Temperatur

$$k = 1,2722.$$

Trägt man diesen Wert in die graphische Tabelle ein, so sieht man, daß er fast genau auf der Geraden liegt, welche durch die Werte von k bei Zimmertemperatur und bei $149,7^\circ$ gezogen ist. Die bei den übrigen Temperaturen gemessenen Werte entfernen sich immer weiter von der Geraden; es würde sich dies natürlich daraus erklären, daß die Korrekturen bei steigender Temperatur wachsen.

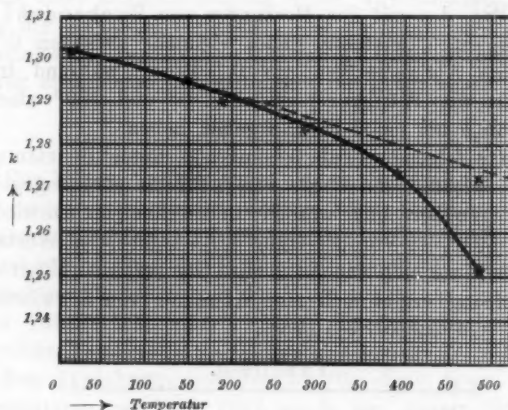


Fig. 5.

Messungen in schwefliger Säure.

Die Werte für den Ausdehnungskoeffizienten der schwefligen Säure bei den Meßtemperaturen wurden ebenfalls einer an der gleichen Stelle wie die oben erwähnte Tabelle für CO_2 ent-

haltenen Tabelle von Amagat entnommen; oberhalb 250° wurde Konstanz von α angenommen ($\alpha = 0,003685$).

Zunächst wurde wiederum das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei Zimmertemperatur durch vergleichende Messungen in schwefliger Säure (Meßrohr) und trockener, kohlensäurefreier Luft (Kontrollrohr) ermittelt. Als Mittelwert aller einzelnen Beobachtungsreihen ergab sich bei einer Temperatur von $12-13^{\circ}$:

$$k = 1,2742.$$

Die Messungen von Cazin haben $k = 1,262$, die von Müller $k = 1,256$ ergeben; der von mir ermittelte Wert ist also größer als diese beiden. Die übrigen Messungen wurden bei sechs Temperaturen vorgenommen, deren niedrigste 143° , und deren höchste $489,5^{\circ}$ betrug. Es wurden dabei im Meßrohr und Kontrollrohr die folgenden, in Tab. 6 zusammengestellten halben Wellenlängen gemessen; in der vierten Spalte der Tabelle sind wiederum die sich aus dem Verhältnis der halben Wellenlängen ergebenden Werte für k_2/k_1 angeführt, während in der letzten Spalte die Werte von k_2/k_1 unter der Annahme berechnet sind, daß sich SO_2 wie ein ideales Gas verhält.

Tabelle 6.

Temperatur	$\lambda/2$ im Meßrohr	$\lambda/2$ im Kontrollrohr	k_2/k_1	(k_2/k_1)
143,0°	138,43	113,80	0,9888	1,0159
284,7	172,30	128,92	0,9772	1,0183
313,4	146,16	101,82	0,9729	1,0120
325,4	166,85	115,23	0,9697	0,9930
394,7	179,99	118,13	0,9593	0,9950
489,5	182,16	112,82	0,9520	0,9785

Unter Zugrundelegung des Wertes

$$k_1 = 1,2742$$

erhält man für die Veränderlichkeit von k mit der Temperatur folgende Übersicht.

Tabelle 7.

Temperatur	k	$(k)^1$
12—13°	1,2742	1,2811
143,0	1,2599	1,3015
234,7	1,2452	1,2981
313,4	1,2397	1,2965
325,4	1,2356	1,2722
394,7	1,2223	1,2753
489,5	1,2130	1,2535

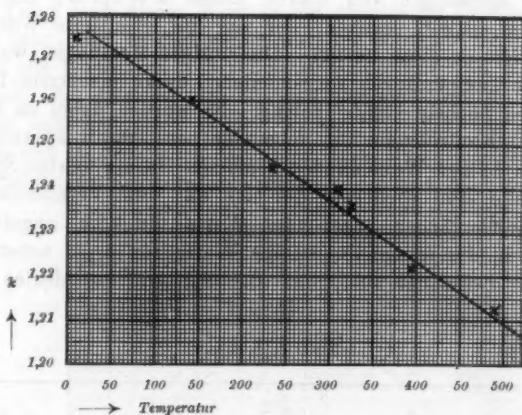


Fig. 6.

Es nimmt also k zwischen 0° und 500° etwa ab um 4,8 Proz.; trägt man Temperatur und k -Werte wieder graphisch auf (vgl. die obige Fig. 6), so zeigt es sich, daß sie sich sehr dicht um eine Gerade herumgruppieren. Die Veränderlichkeit von k in SO_2 mit der Temperatur läßt sich demnach mit ziemlicher Genauigkeit durch eine Gleichung von der Form

$$k = a - bt$$

darstellen.

1) (k) ist wiederum unter der Annahme berechnet, daß SO_2 den Gasgesetzen folgt. Wie man sieht, steigt unter dieser Annahme k zuerst, um dann nach Überschreitung eines Höchstwertes zu fallen.

Unter Benutzung der Messungen bei 143° und $489,5^{\circ}$ erhält man die Konstanten der Gleichung

$$a = 1,2793$$

und

$$b = 0,0001354.$$

Die in der folgenden Tab. 8 zusammengestellten Werte sind nun berechnet mit Hilfe der gefundenen Gleichung

$$k = 1,2793 - 0,0001354 \cdot t,$$

wenn man $t = 100, 200$ usw. setzt; wie man sieht, wird die Gleichung durch die beobachteten k -Werte bis auf sehr geringe Abweichungen erfüllt.

Tabelle 8.

Temperatur	k berechnet	k beobachtet	Abweichungen in Proz.
100 °	1,2657		
143	1,2599	1,2599	—
200	1,2522		
234,7	1,2475	1,2452	ca. 0,2
300	1,2387		
313,4	1,2368	1,2397	ca. 0,25
325,4	1,2352	1,2356	ca. 0,03
394,7	1,2258	1,2223	ca. 0,3
400	1,2251		
489,5	1,213	1,213	—
500	1,2116		

Messungen in Äthylchlorid (C_2H_5Cl).

Die Auswertungen der für das Äthylchlorid gewonnenen Beobachtungsreihen bereitet etwas größere Schwierigkeiten als bei den bisher behandelten Gasen. Für das Äthylchlorid ist nämlich bisher der Ausdehnungskoeffizient noch nicht gemessen worden. Es mußte deshalb zur Berechnung der Dichte bei der jeweiligen Beobachtungstemperatur das immerhin umständliche Verfahren der Berechnung aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R \cdot T$$

herangezogen werden.

Die beiden Konstanten a und b sind aus Beobachtungen der kritischen Größen von Vincent und Chappuis¹⁾ hergeleitet worden; die beiden Autoren fanden

$$a = 0,02174 \quad \text{und} \quad b = 0,003862.$$

Führt man in der Zustandsgleichung für T die verwendeten Meßtemperaturen ein, so findet man folgende Werte des Quotienten v_1/v_0 (v_1 Volumen bei der Meßtemperatur, v_0 Volumen bei 0°):

Tabelle 9.

Temperatur	v_1/v_0
15,4	1,0314
117,3	1,41019
206,0	1,8504
280,6	2,0132

Bei der Temperatur von $15,4^\circ$ wurde als Mittelwert für k aus den vergleichenden Messungen in Äthylchlorid (Meßrohr) und trockener, kohlenstofffreier Luft (Kontrollrohr) ermittelt:

$$k = 1,1542.$$

Von Capstick ist $k = 1,187$, von Müller $k = 1,127$ ermittelt worden, so daß vorliegender Wert in der Mitte zwischen diesen beiden liegt.

Bei den drei übrigen Temperaturen wurden im Meßrohr und Kontrollrohr folgende, in Tab. 10 zusammengestellten halben Wellenlängen gemessen, aus denen sich für das Verhältnis k_2/k_1 die in der vierten Spalte der Tabelle angegebenen Zahlen ergeben. Die eingeklammerten Werte in Tab. 10 und 11 sind, wie oben, unter der Voraussetzung berechnet, daß das Äthylchlorid den Gasgesetzen folge.

Tabelle 10.

Temperatur	$\lambda/2$ im Meßrohr	$\lambda/2$ im Kontrollrohr	k_2/k_1	(k_2/k_1)
117,3°	149,86	128,59	0,9933	1,0036
206,0	160,73	121,16	0,9809	1,0596
280,6	173,22	126,13	0,9663	0,9826

1) G. Vincent u. J. Chappuis, Journ. de phys. 5. p. 58. 1886.

Benutzt man zur Berechnung von k_2 den Wert $k_1 = 1,1542$, so erhält man folgende Zusammenstellung.

Tabelle 11.

Temperatur	k	(k)
15,4°	1,1542	1,1504
117,3	1,1465	1,1545
206,0	1,1321	1,2190
280,6	1,1153	1,1304

Es nimmt also das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Athylchlorids seinem Werte nach zwischen ca. 0° und 300° ab um ca. 3,4 Proz. Die Abhängigkeit desselben von der Temperatur ist in nachstehender Fig. 7 durch eine Kurve graphisch dargestellt.

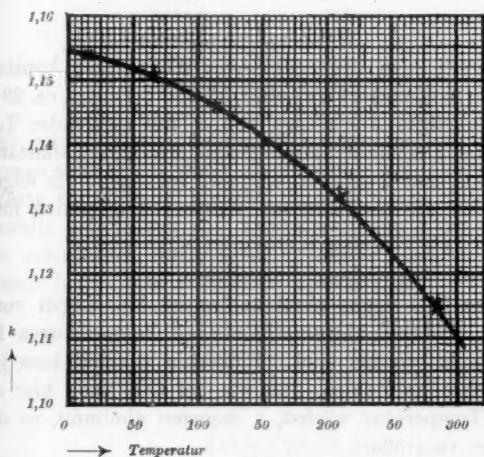


Fig. 7.

III. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen.

Aus den vorstehenden Messungen läßt sich die Abhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v von der Temperatur für Kohlensäure berechnen.

Es ist nämlich von Regnault¹⁾ die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p zwischen 0° und 200° gemessen worden, und zwar hat derselbe folgende Zahlen erhalten:

Temperatur	c_p
0°	0,1870
100	0,2145
200	0,2396

Bei den gleichen Temperaturen ergeben sich aus der Kurve auf p. 764 folgende Werte:

Temperatur	k
0°	1,302
100	1,297
200	1,291

Aus der Beziehung $c_v = c_p/k$ ergeben sich dann folgende Werte für c_v zwischen 0° und 200° :

Temperatur	c_v
0°	0,1436
100	0,1654
200	0,1856

Es wächst also die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für Kohlensäure zwischen 0° und 200° um ca. 29 Proz.

Ein derartiges Anwachsen von c_v mit steigender Temperatur läßt sich gleichfalls bei einigen anderen Gasen konstatieren, über die genügende Beobachtungsdaten vorliegen. Im folgenden seien zunächst die beobachteten Werte von c_p und k für

Stickstoffoxydul N_2O

einer näheren Betrachtung unterzogen.

Für das N_2O liegen nicht zahlreiche Messungen vor, die dazu auch nicht bei übereinstimmenden Temperaturen für c_p und k gemacht worden sind. Immerhin erkennt man jedoch aus nachstehenden Zahlen, daß wie bei CO_2 auch hier c_p mit steigender Temperatur wächst, k dagegen abnimmt, so daß c_v seinen Wert vergrößert.

c_p	Beobachter	Temperatur
0,2126	Wiedemann	26—103°
0,2241	„	27—206
0,2262	Regnault	16—207
k	Beobachter	Temperatur
1,311	Wüllner	0°
1,272	„	100

1) V. Regnault, Winkelmanns Handb. d. Phys. 3. p. 212.

Ammoniak NH_3 .

c_p	Beobachter	Temperatur
0,5202	Wiedemann	23—100°
0,5356	"	27—200
k	Beobachter	Temperatur
1,3172	Wüllner	0°
1,2770	"	100

Außerdem

1,2622	Müller	21—40°
1,328	Cazin	
1,336	Leduc	

Obgleich die Beobachtungen unter sich beträchtliche Abweichungen aufweisen, herrscht doch wohl deutlich erkennbar die Tendenz, daß bei steigender Temperatur c_p wächst, k abnimmt, c_v also größer wird.

Benzol C_6H_6 .

c_p	Beobachter	Temperatur
0,2990	Wiedemann	34—115°
0,3325	"	35—180
0,3754	Regnault	116—218

Es wächst also c_p beträchtlich mit steigender Temperatur. k dagegen scheint ein wenig abzunehmen (vgl. nächste Tabelle); die Werte von k bei 0° und 60° stimmen untereinander überein. Keinesfalls ist jedoch ein Anwachsen von k zu beobachten, wie es erforderlich wäre, wenn c_v konstant bliebe. Es wächst also auch hier c_v bei steigender Temperatur.

k	Beobachter	Temperatur
1,403	Pagliani	0°
1,397	"	40
1,403	"	60

Äther $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Auch bei Äther ist ein Anwachsen von c_p zu bemerken, dem ebenfalls kein äquivalentes Anwachsen von k zur Seite steht, so daß auch hier c_v bei steigender Temperatur wächst.

c_p	Beobachter	Temperatur
0,4280	Wiedemann	25—111°
0,4618	"	27—189
0,4797	Regnault	69—224

k	Beobachter	Temperatur
1,097	Jäger	20°
1,093	Neyreneuf	35
1,079	Cazin	100
1,025	Beyme	3—46°
1,0288	Müller	42—45
1,0244	Low	12—20
1,112	Stevens	99,7

Somit geht aus den angeführten Zahlen wohl recht deutlich hervor, daß die Beobachtungen, soweit solche vorliegen, den Satz vollkommen bestätigen, daß bei den nichtidealen Gasen c_p von der *Temperatur abhängig* ist.

Zusammenfassung.

1. Zwischen 0° und 500° C. ist der Wert des Verhältnisses der spezifischen Wärmen k in *Luft* auf 1 Proz. *konstant*.
2. Zwischen denselben Temperaturen nimmt k ab:

in Kohlensäure . . . um ca. 3,5 Proz.
in schwefliger Säure . um ca. 4,8 „

Zwischen 0° und 300° C.:

in Äthylchlorid . . . um ca. 3,4 Proz.

3. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen der Kohlensäure wächst zwischen 0° und 500° C. um ca. 29 Proz.

Die vorliegende Experimentaluntersuchung wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Giessen. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dr. W. König, der mir in liebenswürdigster Weise die zur Untersuchung nötigen Mittel zur Verfügung stellte, sowie die Arbeit durch sein besonderes Interesse und seine wertvollen Ratschläge förderte, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Giessen, im März 1908.

(Eingegangen 2. September 1908.)

4. *Über Erzeugung von Linienspektren; von E. Goldstein.*

Im nachfolgenden wird ein sehr einfaches Verfahren beschrieben, welches gestattet, die Spektren einer Anzahl von Metallen sowie aller chemisch bindungsfähigen Metalloide in linienreicher Form zu gewinnen. Es hat sich in meinen Arbeiten bereits seit einigen Jahren bewährt und hat ermöglicht, in verschiedenen Richtungen über die Resultate hinauszugehen, welche bisher nach anderen Methoden mit viel größeren Hilfsmitteln erzielt worden waren. Von diesen später zu beschreibenden Ergebnissen vorläufig abgesehen, ist das Verfahren zunächst geeignet, die Anschauung einer Reihe von Spektren zu vermitteln, welche bisher nur schwierig, oder mit nicht überall verfügbaren Hilfsmitteln darstellbar waren. Es dürfte noch viele Physiker und Chemiker geben, welche das Emissionsspektrum des Natriums aus eigener Anschauung nur in den beiden *D*-Linien kennen, und die entsprechend auch für die übrigen Alkalimetalle nur die schon von Kirchhoff und Bunsen angegebenen Flammenspektren beobachtet haben. Noch größer ist wohl die Zahl derjenigen, welche eigene Anschauung für die Spektren der meisten Metalloide (abgesehen etwa von N, H und O) entbehren.

Der Grund liegt in der Beschaffenheit der Hilfsmittel, welche für die Gewinnung dieser Spektren bisher anzuwenden waren. Für die Alkalimetalle war der Lichtbogen, oder der Funke in Wasserstoff zwischen metallischen Elektroden, oder die Anwendung noch weniger bequemer Methoden erforderlich, wie die Benutzung von Preßluft für Flammen oder der Funkenübergang zwischen geschmolzenen Salzen von ganz bestimmter Konsistenz (Lecoq). Eder und Valenta¹⁾ haben die Unbequemlichkeiten einer Anzahl derartiger Methoden hinreichend geschildert. —

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904.

Bei den nicht zu den gewöhnlichen atmosphärischen Gasen gehörenden Metalloiden mußte man sich meist auf käufliche Röhren beschränken, da z. B. die Entwicklung von Chlor und Brom in physikalischen Instituten mit Rücksicht auf viele Apparate wohl nach Möglichkeit vermieden wird. Die käuflichen Röhren wurden vielfach bald unbrauchbar, da manche Gase in kurzem sich mit den Elektrodenmetallen verbinden.

Das hier zu beschreibende Verfahren beruht auf folgender Erscheinung: Wenn man in eine (zylindrische) Entladungsröhre gepulverte Salze einbringt, so daß die Salzsäule über den am unteren Ende des Rohres befindlichen Anodendraht hinausreicht, so geht die Entladung eines Induktorkiums auch bei sehr geringer Gasdichte nicht auf dem kürzesten Wege mitten durch die Salzsäule über, sondern *sie verläuft als heller dünner Faden (oder als Büschel) an der Glaswand, zwischen ihr und der Salzsäule, ist also für den Beobachter auf ihrer ganzen Bahn sichtbar.*¹⁾

Für die nachfolgend beschriebenen Versuche ist es zweckmäßig, die Salzsäule ca. $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ cm über die Spitze der Anode hinausreichen zu lassen. Die Evakuierung der Versuchsröhren wird bis $\frac{1}{10}$ mm oder noch etwas weniger Quecksilberdruck getrieben. Bei der geeigneten Gasdichte gibt ein 1 cm langer, $\frac{3}{4}$ mm dicker Aluminiumdraht als Kathode in der Achse eines 2 cm weiten Zylinders an einem mittelstarken Induktorium helles Phosphoreszenzlicht der Glaswand.

Der Entladungsfaden verläuft in einer sehr schmalen Furche, die er sich im Salze gräbt, also in einer Art kapillaren Rohres. Die Helligkeit der Entladung ist deshalb eine beträchtliche. Gleichzeitig verdampft er — sofern es sich nicht um *sehr* schwer flüchtige Substanzen handelt — das Salz, über welches er hinstreicht und zersetzt den Dampf unter Ent-

1) Die naheliegende Vermutung, daß die Erscheinung auch mit den spezifischen Leitungswiderständen der Materialien zusammenhängt, dergestalt, daß der Funke vermöge der chemischen Natur der eingebrachten Salze an ihnen größeren Widerstand finde als am Glase, trifft nicht zu. Denn als zur Füllung solcher Röhren Glaspulver benutzt wurde, welches aus dem Material der Röhren selbst hergestellt war, so verlief die Entladung ebenfalls an der *Wandung* der Röhren.

wicklung des betreffenden Metallspektrums. Der im Entladungskanal entwickelte Dampf treibt die Reste der ursprünglich darin enthaltenen Luft aus, so daß ihre Banden im Spektrum nicht auftreten.

Benutzt man als Füllsalz z. B. Bromkalium, so zeigt der Entladungsfaden eine rötliche Farbe. Während das Spektrum der Bunsenflamme für Kalium bekanntlich nur die rote und die violette Doppellinie

$$\begin{array}{ccc} \lambda & & \\ 770 & \} & 404,7 \\ 767 & \} & 404,4 \end{array} \quad \text{und}$$

erkennen läßt, zeigt das Spektrum des Entladungsfadens außerdem die Linien:

λ 894	586	508
691	584,3	497
588	584	496
581	582	495
580	511	494
578	510 ¹⁾	

Die oben zunächst vorausgesetzte Anbringung des Anodendrahtes in der Mittelachse des vertikal gedachten Rohres bringt es mit sich, daß es von kleinen Zufälligkeiten abhängt, ob der Entladungsfaden an der dem Beobachter bzw. dem Spektralapparat zugekehrten oder an der abgewandten Seite des Rohres verläuft. Nicht selten springt dann der Faden ohne ersichtliche Ursache plötzlich von einer Seite auf die andere.

Setzt man aber den Anodendraht exzentrisch ein und gibt ihm zugleich in der Röhre eine schräge, zum Spektralapparat hin geneigte Stellung, so tritt der Lichtfaden stets an der für die Beobachtung günstigen Seite auf.

Für die Darstellung des Natriumspektrums kann man als Füllsalz einfach z. B. Chlornatrium benutzen. Der Entladungsfaden leuchtet dann intensiv goldgelb, wie eine stark mit Kochsalz geschwängerte Bunsenflamme. Sein Spektrum zeigt aber nicht bloß die *D*-Linien, sondern auch alle von Kayser

1) Die Linie 510 entspricht für stärkere Dispersionen, als sie mein Apparat bewirkt, den Ablesungen von Kayser und Runge bei 509,96 und 509,75.

und Runge beobachteten Bogenlinien des Natriums, nämlich die Paare bei

λ 616	615	467
569	498	454
567	475	450

Außerdem sind eine Anzahl der von Liveing und Dewar jenseits λ 450 bemerkten Linien erkennbar.¹⁾

Lithiumsalze geben im Entladungsfaden statt der üblichen zwei Flammenlinien fünf Linien des Lithiums.

Rubidiumsalze lassen im Entladungsfaden die folgenden Linien erkennen:

λ 795	607	596	478
780	572	526	457
630	565	520	422
621	548	516	420
616			

Diese Tabelle stellt die sämtlichen von Kayser und Runge (im sichtbaren Spektrum) beobachteten Serienlinien des Rubidiums dar. Außerdem aber enthält sie noch zwei andere Linien λ 478 und 457, die von Kayser und Runge nicht verzeichnet sind. Sie sind sehr hell und zeigen sich bei allen daraufhin untersuchten Rubidiumverbindungen. Auf diese Erscheinung wird in einer zweiten, speziell den Spektren der Alkalimetalle gewidmeten Mitteilung eingehend zurückzukommen sein.

Cäsiumsalze lassen im Entladungsfaden 28 Metalllinien erkennen, darunter zwei helle Linien λ 556 und 523, welche bei Kayser und Runge nicht verzeichnet sind. Auch hierauf wird später einzugehen sein.

Der Entladungsfaden zeigt sich also geeignet, für die Alkalimetalle ungleich reichere Spektren als die gewöhnlich benutzten Flammen und ebenso reiche wie der Lichtbogen zu geben.

Bisher war vorausgesetzt, daß durch die Entladungsröhre nur der einfache Induktionsstrom, ohne Einschaltung von

1) Alle diese Natriumlinien erhält man auch schon, wenn man an Stelle eines reinen Natriumsalzes Glaspulver (aus gewöhnlichem Thüringer Hohlglas) verwendet, und in besonderer Helligkeit, wenn man das Glaspulver noch von außen her (mittels einer Bunsenflamme) erhitzt.

Kondensatoren, gesandt wurde. Schaltet man parallel zur Röhre noch eine Leydener Flasche mit variabler äußerer Funkenstrecke (Funkenmikrometer), und ist vorläufig die Funkenstrecke auf Null reduziert, so bleibt die Flasche ohne Wirkung, und man erhält z. B. bei Chlornatriumfüllung der Röhre nur das beschriebene Natriumspektrum des goldgelben Entladungsfadens. Zieht man jetzt die Kugeln des Funkenmikrometers auseinander, so ladet sich die Flasche, die Farbe des Entladungsfadens springt aus Goldgelb in Grün über, und im Spektrum blitzen grell die Linien des *Chlors* auf. Man erhält hierdurch ein Chlorspektrum, welches bei hinreichend verlängerter Luftstrecke reicher ist als die bisher nach anderen Methoden dargestellten Spektra dieses Elementes. Besonders fällt der Reichtum an neuen Linien in den weniger brechbaren Teilen auf, welche aus äußerst zahlreichen dicht gedrängten, bis ins tiefe Rot sich erstreckenden Linien bestehen.¹⁾ — Ganz entsprechend kann man durch Verwendung von Alkalibromid oder -Jodid die vollständigen Spektra von *Brom* und *Jod* gewinnen.

Eine einmalige Beschickung der Röhren in den oben angegebenen Quantitäten genügt, um die Spektra der Haloide stundenlang hell zu unterhalten. Irgendeine Verunreinigung der Pumpe bzw. ihres Quecksilbers ist dabei nicht erkennbar. Auf die Spektra der Haloide und ihre Gewinnung bei etwas abgeänderter Anordnung komme ich weiter unten zurück.

Das Linienspektrum des *Schwefels* wird gewöhnlich nach Plücker und Hittorf in Spektralröhren mittels äußerer Erhitzung von festem Schwefel dargestellt, der in das Innere der Röhren eingebracht worden. Das Verfahren ist — von Verunreinigungen abgesehen — sehr unbequem, weil der Schwefel sehr bald in die für die Beobachtung bestimmten engsten Rohrteile sublimiert und das Licht der Entladung zum großen Teil absorbiert. Erhitzung pflegt aus sekundären Ursachen nicht lange zu helfen. Mittels des Entladungsfadens und einer kleinen Leydener Flasche aber erhält man das Linienspektrum des Schwefels sehr bequem in reinem und

1) Für alle in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche genügt eine kleine Flasche von 2—300 qcm innerer Belegung bei 3 mm Glasdicke.

linienreichem Zustande, wenn man als Füllsalz (geglühtes) Schwefelcalcium verwendet. In annähernd reinem Zustande, d. h. mit wenig hervortretenden Spuren des Sauerstoffspektrums erblickt man das Spektrum des Schwefels, wenn man den durch die Flasche verstärkten Entladungsfaden in der beschriebenen Weise über Kaliumsulfat (vorher geschmolzen, dann gekörnt) gehen läßt. Dem viel stärkeren Absorptionsvermögen der Schwefeldämpfe im Verhältnis zu Sauerstoff entspricht auch ein weit überwiegendes Emissionsvermögen, wodurch das Schwefelspektrum in erster Annäherung allein zur Wahrnehmung gelangt. Weiter unten komme ich auf die Darstellung eines reinen Schwefelspektrums nochmals zurück. Noch stärker ist das relative Absorptionsvermögen von Selen bzw. Tellur, und deshalb erhält man mittels des Entladungsfadens reich entwickelte Linienspektren von Selen und Tellur mit nur ganz schwachen Sauerstofflinien, wenn man als Füllsalze selensaures Natrium oder tellursaures Natrium benutzt. Das Phosphorspektrum wird entsprechend bequem mittels Natriumphosphats, noch besser mittels geglühten zweibasischen Strontiumphosphats dargestellt. Die Spektren von Arsen und Antimon kann man mittels Natrium-Arseniats bzw. Antimoniats erhalten.

Das schöne, besonders durch drei helle Paare (in Rot, Orange und Grün) ausgezeichnete Linienspektrum des Siliciums erhält man in reicher Ausbildung, wenn man den Entladungsfaden an Kieselfluornatrium beobachtet. Mit Flasche wird dieses Spektrum auch von Kieselfluorkalium, Kieselfluorbarium, Kieselfluorstrontium u. a. geliefert. Die Doppelsalze der Kieselfluorwasserstoffsäure zerfallen nämlich in der Hitze (des Entladungsfadens) in Fluormetalle und Fluorsilicium. Letzteres wird durch die Entladung dann weiter zersetzt.

Das Siliciumspektrum tritt bisweilen auch auf, ohne daß man eine Siliciumverbindung in die Röhre eingeführt hat, unter anderem wenn man leicht zersetzliche einfache oder Doppelfluoride einbringt, z. B. AgF oder KHF_2 . Im ersten Falle findet dann eine Umsetzung zwischen AgF und der kieselhaltigen Glaswand statt, bei welcher sich Fluorsilicium bildet; das letztere liefert dann wieder das Siliciumspektrum.

Das Spektrum des als Zwischenprodukt auftretenden

Siliciumfluorids kann man hierbei in weiten Rohrteilen ebenfalls beobachten. Benutzt man z. B. eine Röhre, wie Fig. 1, in deren unterem Teil sich Kieselfluorkalium befindet, so entwickelt die Flaschenentladung ein Gas, welches in den weiten Teilen der Röhre blau, in dem 2 mm weiten Röhrchen *r* rot leuchtet. Das blaue Licht gibt das bereits bekannte Bandenspektrum des Siliciumfluorids, das durch eine im Violett und Blau gelegene Reihe von sieben unmittelbar aufeinanderfolgenden, gleichartigen Banden ausgezeichnet ist. Das rote Licht liefert das Linienspektrum des Siliciums selbst. —

Nachdem das Verfahren in seinen Grundzügen beschrieben worden, seien noch einige technische Details erwähnt.

Um die Spektre der elektronegativen Radikale mittels der bisher erwähnten Materialien rein und in besonderer Helligkeit hervorzurufen, empfiehlt sich die Anwendung geschmolzener und nach dem Erstarren gepulverter Salze. Bei praktisch unerschmelzbaren Substanzen, wie z. B. den Sulfiden und Phosphaten der alkalischen Erden, wendet man Glühen im Platintiegel an. Dagegen genügt für die helle Hervorrufung der Serienspektre der Alkalimetalle nach dem beschriebenen Verfahren die Anwendung von nur *getrockneten* Salzen. Die letzteren sind hierbei sogar vorzuziehen, weil z. B. bei geschmolzenen Alkalihaloiden erfahrungsmäßig auch schon die hellsten Haloidlinien sich superponieren können.

Die Entladungsröhren werden vor dem Einfüllen der Salze an der Pumpe getrocknet, am besten unter äußerer Erhitzung und Spülen mit trockener Luft bei gleichzeitigem Entladungsdurchgang.

Auch ohne Verwendung von Leidener Flaschen lassen sich viele Spektre von Metalloiden, ganz besonders von Chlor, Brom, Jod, mittels des Entladungsfadens mindestens in ihren ausgezeichnetsten Partien darstellen, wenn man nicht, wie bisher vorausgesetzt, einen in relativ weitem, leerem Rohr gelegenen Draht als Kathode benutzt, sondern wenn man den Strom umkehrt, so daß der von Salzpulver dicht umhüllte Draht Kathode

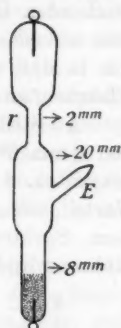


Fig. 1.

wird. Diese Anordnung wirkt dann analog wie die Umhüllung einer Drahtkathode mit einem engen über die Spitze noch hinausreichenden Glasröhrchen. In geringen Gasdichten veranlaßt eine solche Umhüllung bekanntlich disruptive Entladungen, die in den vorliegenden Versuchen den Entladungen kleiner Flaschen an Stärke gleichkommen.

An Stelle der zunächst beschriebenen Entladungsröhrchen von 8 mm Weite kann man auch erheblich engere benutzen, bis zu ca. 2 mm lichter Weite. Sie bieten unter anderem den Vorteil, die möglichen Abweichungen der Funkenbahn von der dem Spektralspalt direkt gegenüberliegenden Leitlinie des Röhrzenzylinders noch weiter einzuschränken. Die Röhre kann

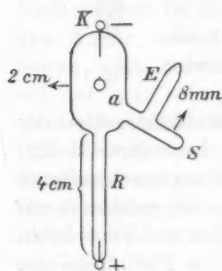


Fig. 2.

dann z. B. die Form Fig. 2 erhalten. Das Salzpulver wird durch *E* eingefüllt und mittels geeigneter Drehung der noch luftgefüllten Röhre zunächst in das Seitenrohr *S* gebracht. Erst nachdem die Röhre evakuiert worden, dreht man sie um das zur Pumpe führende horizontale Rohr *a* derart, daß ein hinreichendes Quantum Salz aus *S* nach *R* gelangt und dieses 2—4 mm weite Rohr bis nahe zur Mündung füllt. Anderenfalls würde bei schneller, stoßweiser Evakuierung das

Salz bisweilen aus *R* herausgeschleudert werden. Wird dabei die Kathode *K* bestäubt, so führt dies oft zu störenden Disruptiventladungen.

Bei engen Röhren bildet Schrägstellen der Anode noch kein ausreichendes Mittel, um den Entladungsfaden an die dem Beobachter erwünschten Seite zu zwingen. Letzteres ist aber auch für die engen Röhren einfach zu erreichen vermöge der Tendenz des Funkens stets in möglichst hoher Lage überzugehen. Die für Entladungen in freier Luft seit langem bekannte Erscheinung beruht darauf, daß das durch die Entladung erwärmte und nach oben steigende Gas dünner ist, als tiefer gelegene Schichten und daher der Entladung geringeren Widerstand bietet. Stellt man die Röhre daher vor dem ersten Entladungsübergang horizontal oder auch nur schräg, das Anodenteil gegen den Spektralapparat gekehrt, so

geht der Entladungsfaden an der Oberseite des horizontalen bzw. an der Vorderseite des schräg gestellten Rohres *R* über. Dreht man nun, während die Entladungen andauern, das Rohr in die vertikale Lage zurück, so bleibt der Funke in der einmal gewählten Bahn. — Sollte auch bei weiten Röhren mit schräg gestellter Anode die Entladung einmal nicht sogleich im ersten Moment an der „Vorder“seite übergehen, so genügt auch hier, bei vorläufig wieder abgestellter Entladung, ein Schrägneigen der Vorderseite nach oben und leichtes Klopfen auf der Vorderseite, um die wiedereinsetzende Entladung nun „vorn“ verlaufen zu lassen.

Mit derartigen, weiten oder engen, Röhren wird man auskommen, wenn es sich darum handelt, z. B. die „Bogenspektren“ der Alkalimetalle durch okulare Ausmessung oder auch photographisch aufzunehmen. Denn eine und dieselbe Portion Salz läßt, ohne daß an der Röhre irgend etwas geändert wird, eine Stunde und länger den Entladungsfaden und sein Spektrum beobachten. — Nach Unterbrechung der Entladung wird man in vielen Fällen an der Glaswand einen feinen, farbigen, meist blauen Faden, viel dünner als der leuchtende Entladungsfaden selbst, bemerken. Er rührt davon her, daß der Entladungsfaden an der Glaswand, an welcher ein an sich durchsichtiges Häutchen aus dem verdampften Salz sich niederschlägt, vermöge seines ultravioletten Lichtes eine Nachfarbe hervorruft. Der dünne Nachfarbefaden ist so wenig störend, daß man selbst im äußersten Rot die an sich dort wenig lichtstarken Linien der Alkalimetalle dauernd wahrnehmen kann, z. B. die an der Grenze des sichtbaren Spektrums gelegene (Doppel-)Linie des Kaliums bei λ 795.

Bei einer Anzahl von Salzen werden diese Nachfarbespuren des Entladungsfadens aber breiter und intensiver, wenn man zur Erzeugung intensiver Metalloidspektren Kondensatorentladungen benutzt. Die entstehende Nachfarbe ist aber auch in diesem Falle meistens blau und stört deshalb keineswegs in dem Maße, wie man es bei der manchmal tiefen Färbung auf den ersten Blick erwarten möchte. Denn die blaugefärbte Schicht läßt diejenigen Teile des Spektrums, für welche das Auge wenig empfindlich ist (Blau und Violett), immer noch gut hindurch, während im helleren Rot, sowie im

Gelb und Grün der Einfluß der Absorption wegen der größeren Netzhautempfindlichkeit für diese Farben nicht sehr stört.

Immerhin und besonders, wenn man im tiefen Rot untersuchen will, wird man es natürlich vorziehen, von der Einwirkung dieser Nachfarben möglichst unabhängig zu werden. Man kann durch leichtes Beklopfen der Röhre zwar dem Entladungsfaden eine geänderte Bahn einer ungefärbten

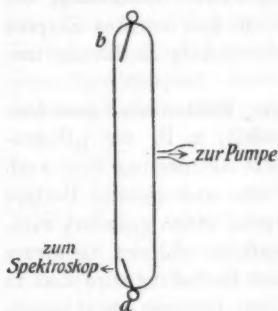


Fig. 3.

Wandstelle entlang geben, Heranbringen aber von frischem Salz an eine schon gefärbte Stelle ist wirkungslos, weil die Färbung am Glase selbst sitzt bzw. dort haftet. Durch eine Abänderung der Versuchsröhre kommt man aber leicht zum Ziel. Man benutzt z. B. eine Röhre wie Fig. 3; das Spektroskop ist auf den Teil der Röhre dicht oberhalb *a* gerichtet. Haben fortgesetzte Flaschenentladungen nun die Nachfarbe zu dicht gemacht, so dreht man die

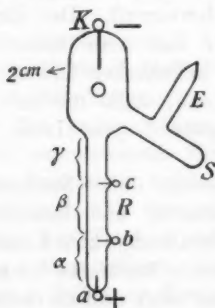


Fig. 4.

Röhre (an der Pumpe) einfach um 180° , und kann nun wieder an einer ganz klaren Wand bei *b* die Beobachtung fortsetzen.

Zweckmäßig ist auch eine in Fig. 4 dargestellte Abänderung der Röhre Fig. 2. Man verlängert das Rohr *R* und bringt in ihm außer *a* noch die beiden dünnen Platinanoden *b* und *c* an, und zwar an der vom Spektralapparat abgekehrten Seite. Wie bei Fig. 2 bringt man das Salzpulver zunächst in *S* ein, und füllt nach vollzogener Evakuierung der Röhre aus *S* zunächst nur das untere Drittel *α* des Rohres *R*.

Dort geht ($a+$, $K-$) die Entladung dann über, bis etwa die Glaswand nicht mehr genug Licht hindurchläßt, dann wird auch das zweite Drittel *β* angefüllt und *b* statt *a*

zur Anode gemacht, endlich das oberste Drittel, während γ Anode wird.

Sollte man in besonderen Fällen die Aufnahmezeit oder, z. B. bei Demonstrationen für ein zahlreiches Auditorium, die Beobachtungszeit noch weiter verlängern wollen, so dienen hierzu Röhren wie Fig. 5, bei denen man durch Drehung um die horizontale, zur Pumpe führende Radachse nacheinander fünf Entladungsröhren ohne Verrückung des Spektralapparates direkt vor dessen Spalt bringen kann. Als Kathodenteil dient, wie die Seitenaufnahme der Röhre (Fig. 5a) zeigt, ein besonderer Zylinder C.

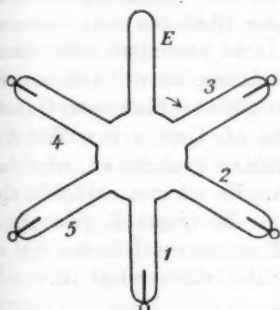


Fig. 5.

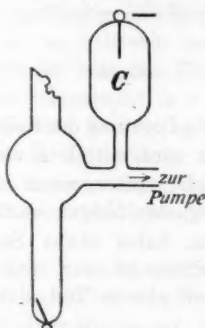


Fig. 5a.

Zum Einschütten des Salzes dient das Rohr *E*, welches nachher zugeschmolzen wird. Das Salz befindet sich dann zunächst in 1. Aus 1 kann man die Salzfüllung nach Belieben entweder in 3 oder in 4, und von dort aus in 2 oder 5 gelangen lassen. In 3 gelangt das Salz, wenn man die Röhre in Richtung des Pfeiles um 120° dreht, bis 1 in die Anfangslage von 4 gelangt ist. In 4 dagegen geht die Füllung über, wenn man um den gleichen Betrag in entgegengesetzter Richtung dreht. Aus 4 kann man dann das Salz in 2 übergehen lassen, indem man die Röhre *schnell* um 180° dreht, so daß das Salz nicht Zeit behält, bei der 120° -Drehung zu entweichen. Entsprechend gelangt es durch schnelle Halbumdrehung aus 3 in 5, so daß also sukzessiv alle 5 Schenkel zur Benutzung gebracht werden.

Man kann schließlich von dem Einfluß der Nachfarbe

sich noch mehr frei machen, wenn man Röhren benutzt wie Fig. 6. Sie gestatten zugleich, die großen Vorteile, welche bei gasgefüllten Spektralröhren die Längsdurchsicht bietet, auch für die Untersuchung von Metallspektren auszunutzen. Die

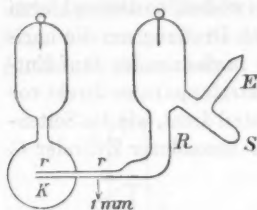


Fig. 6.

Verwendbarkeit der Röhren beruht auf der weiter oben angeführten Eigenschaft der Entladung, stets in möglichst hoher Lage überzugehen. Ist also r mit Salz fast ausgefüllt und in horizontale Lage gebracht, so geht der Entladungsfaden entlang der Oberseite von r über und sein Licht summiert sich für die Beobachtung, wenn die Achse von r in die Richtung der Kollimatorachse fällt. — Ein kleines Quantum Salz wird mittels E zuerst in den ca. 1 cm weiten Teil R gebracht, später, wenn die Röhre luftleer gemacht ist, wird durch geeignetes Neigen auch r gefüllt. Es schadet natürlich nicht, wenn dabei etwas Salz auch in die Kugel K gelangt. Zu beachten ist nur, daß die an K grenzende Öffnung von r in ihrem oberen Teil nicht durch Salzkörner verlegt ist.

Es sind äußerst geringe Salzmenngen, welche hinreichen, Spektra der in ihnen enthaltenen Metalloide lange Zeit zu unterhalten. Dem Auge ganz unerkennbare, durchsichtige Salzhäutchen, die auf Glaswänden durch Sublimation oder durch Verstäubung bei der Entladung sich niedergeschlagen haben, reichen dafür aus.

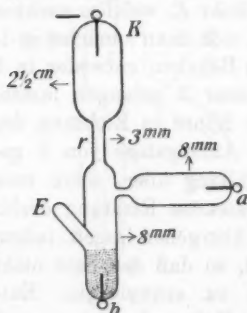


Fig. 7.

Eine Röhre, wie Fig. 7, enthielt über der Anode Rubidiumbromid (geschmolzen, dann gepulvert) aufgeschüttet. Zur Kathode wurde K , zur Anode zunächst a gemacht. Auch beim Durchgang sehr kräftiger Flaschenentladungen traten dann in r keine Bromlinien auf. Wurde aber statt a jetzt der salzumlagerte Draht b zur Anode gemacht, so erschienen in weniger als

1 Min. in a alle Hauptlinien des Broms. Diese Linien bleiben nun auch, wenn man jetzt statt b wieder a zur Anode macht, — und zwar bleibt das Bromspektrum nicht nur für einige Augenblicke, sondern auch bei langer Fortdauer der Entladungen. Entsprechend tritt auch nach halbstündiger Stromunterbrechung, während deren die Röhre mit dem Pumpenrezipienten kommuniziert, bei dieser Schaltung das Bromspektrum sogleich wieder auf. Endlich kann man auch in die Röhre reine Luft von so hohem Druck einlassen, daß die Entladung ohne Flasche nur einen dünnen rötlichen Faden bildet. Evakuiert man dann wieder bis auf Röntgenvakuum, wobei gasförmig anwesendes Brom natürlich mit fortgesaugt wird, — so tritt bei neuer Flaschenentladung doch in r sogleich wieder hell das Bromspektrum auf. Es müssen sich also *feste* Salzpartikel in r befinden, welche das Substrat für die dauernde Erzeugung des Bromspektrums bilden, obwohl auch mit der Lupe weder eine Beschlaghaut noch das Vorhandensein von diskreten Salzteilchen an der Wand von r zu erkennen ist. Die erforderlichen Salzmenngen sind also minimal.

Wird statt des 3 mm weiten Rohrstücks r ein nur $1\frac{1}{2}$ mm weites Röhrchen gewählt, so tritt, wenn b Anode ist, das Bromspektrum in r ebenfalls in einem Bruchteil einer Minute auf. Das Spektrum zeigt dann, bei der größeren Helligkeit der Entladung im engeren Querschnitt, nicht bloß die Hauptgruppen des Broms, sondern alle seine bisher publizierten Linien.

Ganz analog erzeugt ein Chlorid, statt des Bromids als Fällsalz benutzt, in r das Chlorspektrum, ein Jodid das Spektrum des Jods, nachdem der Entladungsfaden der Flasche nur einige Sekunden über die angebrachte Salzfüllung gestrichen ist.

Die minimalen Substanzmengen, die hierbei erforderlich sind, sind im Einklang mit den bekannten Beobachtungen von Hasselberg¹⁾, wonach bei manchen Glassorten in sehr stark evakuierten Spektralröhren durch die Leidener Flasche das Chlor- oder das Schwefelspektrum in allen Hauptgruppen hervorgerufen werden kann, ohne daß ein Chlorid oder eine Schwefelverbindung in

1) B. Hasselberg, Bull. Acad. St. Petersburg 27. p. 97 und 405. 1881.

der Röhre besonders eingeführt wäre. Der Funke griff beim Mangel gasförmiger Substrate schließlich die Glaswand an und entband aus ihr etwas Chlor oder Schwefel.

Bei den von mir benutzten Glassorten (Thüringer Hohlglas) ließ sich das Chlorspektrum mittels der Flasche jedesmal erzeugen, wenn man die evakuierte Röhre während des Entladungsdurchganges so weit erhitzt hatte, daß das Entladungslicht ohne Flasche sich gelblich färbte, bzw. im Spektrum hell die Natriumlinien zeigte. Es war dann also etwas NaCl verdampft, welches im Flaschenfunken zersetzt das Chlorspektrum gab. Vielfach genügen — ohne Erhitzung der fertigen Röhre — schon die kleinen Mengen Chlornatrium, welche bei der Herstellung der Röhre vor der Gebläselampe in das Innere der Röhre sublimiert sind. Bei der Untersuchung anderer Spektren stören aber, wie dies ja die alltägliche Erfahrung an fertigen, käuflichen Spektralröhren lehrt, diese kleinen Verunreinigungen nicht, so lange der Druck der untersuchten Gase nicht unter gewisse Grenzen sinkt, bzw. es kommt dann gar nicht zu einem Angriff der Wände und der auf ihnen abgelagerten Substanzen.

Die Erscheinung, daß das Spektrum gewisser Elemente mittels ihrer Salze auch in Rohrteilen erhalten werden kann, welche von der eingebrachten Salzmasse relativ weit entfernt sind, und die Tatsache, daß in solchen Rohrteilen wegen des geringen Salzgehaltes keine erkennbare Nachfarbe auftritt, legen die Frage nahe, ob nicht allgemein in dieser Weise die Haloid- oder alle Metalloidspektren dargestellt werden könnten, indem man den eigentlichen Entladungsfaden selbst nicht als Lichtquelle, sondern nur zur Gasentwicklung verwendet, und als Lichtquelle die Röhren *a* benutzt.

In der Tat läßt sich ein solches Verfahren ausbilden, vorläufig wenigstens für Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Man hat nur für eine so reichliche Entbindung des zu untersuchenden Gases zu sorgen, daß der Flaschenfunke nicht, wie bei spärlichstem Gasdruck, auch die Glassubstanz anzugreifen braucht. Jedoch läßt eine so starke Gasentwicklung, wie sogleich gezeigt werden soll, sich leicht erzielen. Man kann bei diesem Verfahren dann natürlich auch Röhren für Längssicht konstruieren und die Helligkeit des Spektrums durch Länge und Enge der leuchtenden Gassäule sehr weit steigern.

Geeignet sind u. a. die der Fig. 6 ähnlichen Röhrenformen Fig. 8a und Fig. 8b.¹⁾ Um z. B. das Bromspektrum zu erzeugen,

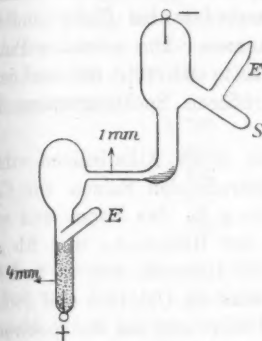


Fig. 8a.

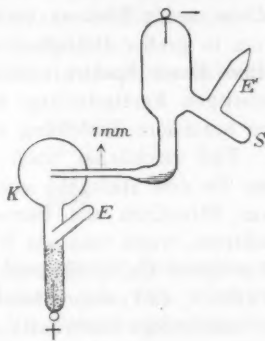


Fig. 8b.

füllt man Bromkalium durch *E* 3 cm hoch in den 4 mm weiten, 5 cm langen Anodenteil *A* ein, und ein kleineres Quantum durch *E'* auch in *S*. Ist die Röhre hinreichend evakuiert (helles Phosphoreszenzlicht um die Kathode), so bringt man, wie in der Figur durch Schraffierung angedeutet, auch noch etwas Salz vor den hinteren Eingang des 1 mm weiten Rohres *r*, ohne ihn jedoch zu verstopfen. Der Entladungsfaden entwickelt dann Brom an beiden Seiten des Spektralrohres *r*, und man kann das nun äußerst helle Spektrum des Gases in Längs-sicht stundenlang untersuchen. Salz mengen in das enge Rohr *r* selbst einzubringen ist nicht nötig.

Man erhält die Linienspektren der Halogene dann, übereinstimmend mit den Messungen an den von mir benutzten elektrodenlosen Röhren²⁾ in weit reichender Ausbildung als

1) Die Form Fig. 8b wird vorzuziehen sein, wenn man das Vortrocknen der Röhre in einem umschließenden, von außen erhitzten Kasten bewirken kann; falls man direkt mittels einer Bunsenflamme die Röhre beipfist und mit ihr an alle Teile heranreichen muß, wird Fig. 8a zu wählen sein.

2) E. Goldstein, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellach. 8. p. 321. 1907 a. Physik. Zeitschr. 8. p. 674. 1907.

irgendwelche bisherigen Publikationen sie verzeichnen, und man kann insbesondere die l. c. von mir erwähnten, weit über die bisher angenommenen Grenzen sich erstreckenden dichten Reihen neuer Maxima im Rot besonders bei Chlor und bei Brom in großer Helligkeit wahrnehmen. Die genauere Publikation dieser Spektralbereiche behalte ich mir bis zur demnächstigen Fertigstellung eines größeren Spektrographen für eine besondere Mitteilung vor.

Viel reichlicher noch als aus ihren Alkalisalzen erhält man die drei Halogene aus den betreffenden Salzen von Calcium, Strontium und Barium, also z. B. das Brom und sein Spektrum, wenn man als Füllsalz der Röhren 8a und 8b geschmolzenes Calciumbromid oder die Bromide von Sr und Ba verwendet, und entsprechend kann man die Chloride und Jodide für vielstündige Unterhaltung des Chlor- und des Jodspektrums benutzen. — Ob die besonders reichliche Ausbeute an Haloidgasen bei Benutzung der *Erdkalisalze* nur darauf beruht, daß bei ihnen im Unterschiede von den Alkalisalzen mit je einem Metallatom *zwei* Halogenatome verbunden sind, bleibe vorläufig dahingestellt. —

Auch die *Bandenspektren* von Jod und Brom¹⁾ kann man mittels solcher und ähnlicher Röhren leicht und in großer Helligkeit herstellen. Doch gehe ich darauf hier nicht näher ein, da die vorliegende Arbeit wesentlich die Erzeugung von *Linienpektren* behandeln soll.

Sehr schön läßt sich nach dem beschriebenen Verfahren auch das *Linienpektrum* des Schwefels gewinnen, indem man in die Röhre Fig. 8a oder 8b geglühtes Schwefelcalcium einbringt. Der Schwefeldampf leuchtet dann in dem relativ weiten Rohr *A* bei Flaschenfunken laubgrün, in dem engeren Rohr *r* mehr bläulich. Es ist keinerlei künstliche Erhitzung, wie sie bei den Schwefelspektralröhren des Handels angewendet werden muß, erforderlich, sondern die zur Zersetzung und Dampfentwicklung erforderliche Energie und Erhitzung wird dauernd von der Entladung selbst geliefert. Ohne eine Abnahme der Helligkeit läßt sich das Schwefelspektrum in dieser Weise mehrere Stunden hintereinander produzieren.

1) E. Goldstein, Verh. d. Berl. Physik. Gesellsch. 1886. p. 98.

Hinsichtlich der Brauchbarkeit des Verfahrens sei erwähnt, daß es gestattet, auch das Linienspektrum des Schwefels über seine bisherige Rotgrenze (λ 657,9) hinaus zu verfolgen, und auch innerhalb seiner bisherigen Grenzen die Zahl seiner bekannten Linien nicht unerheblich zu steigern.

Jenseits λ 658 habe ich als neue Linien des Schwefels wahrgenommen:

λ 700	678	668,6
694	677	664,5
690	673	662
687	672	659,8
681,5		

Auch weiterhin bis zu λ 582, wo die genauen Messungen von Eder und Valenta¹⁾ einsetzen, konnte ich eine erhebliche Anzahl neuer Linien beobachten. Die Zusammenstellung ihrer Wellenlängen verschiebe ich bis zu Wiederholung der Messungen mit einem größeren Spektrographen.

Die Frage liegt nahe, ob durch den Entladungsfaden nicht auch bei den Erdalkalien, wie bei den Alkalien, die Spektre der Metalle erhalten werden können. In der Tat ist dies möglich, doch weicht das Verhalten der Erdalkalisalze im Entladungsfaden nach einigen Richtungen von dem der Alkalisalze etwas ab. Die Haloidspektre treten bei ihnen viel leichter auf als bei den entsprechenden Alkalisalzen, die Spektre der Metalle viel schwerer, d. h. bei viel größeren Entladungsdichten. Letzteres beruht wohl mindestens zum Teil auf der geringeren Flüchtigkeit der Erdalkalimetalle.

Führt man die Haloidsalze von Ca, Sr und Ba in die zu Anfang dieser Mitteilung beschriebenen 8 mm weiten Zylinderrohren ein, und setzt die Entladung *ohne* Einschaltung einer Flasche in Gang, so treten die Metallspektre *nicht* auf, aber je nach der Stärke der Entladung bildet der Entladungsfaden büschelartig gekrümmte, hin- und herspielende Linien oder (bei größeren Stromstärken) eine konstante, intensiv leuch-

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. der Wiener Akad. d. Wiss. 67. p. 97. 1898.

tende, fast gerade Bahn, die bei Bromsalzen bläulich, bei Chloriden und Jodiden mit grüner Farbe leuchtet. Das Spektrum besteht aus den Hauptliniengruppen des im Salze enthaltenen Halogens.

Wird noch die Flasche eingeschaltet, so treten an Stelle der Hauptgruppen die reich entwickelten vollständigen Halogenspektren in großer Lichtstärke auf.

Macht man nun außerdem die Röhren, in denen der Entladungsfaden über die Salze streicht, sehr eng, so erhält man im Flaschenfaden auch reiche und sehr helle Linienspektren von Barium, bzw. Strontium und Calcium. Die Röhren werden dann zweckmäßig höchstens 2 mm weit gemacht, und können mit steigender Lichtstärke bis auf $\frac{1}{2}$ mm verengt werden. Die geeigneten Gefäßformen gleichen Fig. 2, wenn man *R* sich durch ein einige cm langes, z. B. $\frac{3}{4}$ mm weites Stück Thermometerrohr ersetzt denkt, das an seinem Ende einen kurzen Platinstift als Anode enthält. Die Füllung der engen Röhren wird wie bei Fig. 2 bewirkt, wobei man die sehr fein gepulverten, vorher geschmolzenen Erdalkalihaloide, welche nach dem Erkalten rasch wieder etwas Feuchtigkeit anziehen, vor dem Umfüllen in den engsten Rohrteil erst noch in *S* behufs Trocknung von außen erhitzt. Das Salzpulver braucht nicht die ganze Länge des engen Rohres zu füllen; der Widerstand wächst natürlich mit der Länge der engen Entladungsbahn. Am leichtesten, d. h. *cet. par.* schon bei den weitesten Röhren, ist das Bariumspektrum zu erhalten, die engsten Röhren erfordert das Calciumspektrum. In Röhren von $\frac{3}{4}$ mm Weite sind alle drei Spektren sehr lichtstark. Die Röhren selbst stellen dann wohl die lichtstärksten Spektral- bzw. Entladungsröhren dar, welche bisher hergestellt worden sind. Ihr Licht wirkt blendend selbst in einem tageshellen Zimmer, und der Durchmesser der leuchtenden dünnen Gassäule erscheint durch Irradiation stark verdickt. Das Leuchten erscheint infolge der großen Intensität für alle drei Metalle weiß, — aber wenn das Licht abgedämpft wird, bei Barium mit einem leichten rosa Stich,* bei Strontium mit leicht bläulicher Nuance. Bei zunehmender Entladungsdichte verbreitern sich am leichtesten die Linien des Bariums, am schärfsten bleiben die Calciumlinien. Allem Anschein nach bestehen hier Beziehungen zur

Größe des Atomgewichtes, wie sie in anderer Richtung sich bereits für die Spektren der Alkalimetalle gezeigt haben¹⁾. —

Die Linien der Erdalkalispektren werden also, soweit sie Verbreiterungen zeigen, um so breiter, je enger die Versuchsröhre ist, und je größer die Flaschenladungen sind.

Bei der großen Lichtstärke der Spektren nimmt man ohne Schwierigkeit in ihrem tieferen Rot Linien mit dem Auge wahr, welche beim Funkenspektrum der Erdalkalimetalle, soviel mir bekannt, bisher noch nicht konstatiert wurden. Für Barium war die äußerste Funkenlinie nach Rot bisher wohl die schon von Huggins beobachtete Linie λ 689, für Strontium und Calcium waren die entsprechenden Grenzen 688,5 bzw. 671. Mit Hilfe des Entladungsfadens sieht man bei Barium leicht noch die Linien 706, 712 und 728. Bei Calcium sind noch hell die Linien 715 und 720 zu sehen.

Die angeführten, für die Funkenspektren neuen Linien sind sehr wahrscheinlich identisch mit Linien, welche in den Bogenspektren der beiden Metalle bereits von H. Lehmann²⁾ photographisch festgestellt worden sind. — Bei Strontium sah ich zwei Linien ca. 708 und ca. 731,5, die auch im Bogen noch nicht beobachtet zu sein scheinen.

Umgekehrt, als dunkle Linien, wurden an den $\frac{1}{2}$ mm weiten Röhren gesehen die folgenden Bariumlinien:

728	649,6	553,4
706	614	494
659	611	455,3
654	607	

Die von Liveing u. Dewar umgekehrt gesehenen Linien 549,2 und 551,8 sah ich nur hell, dagegen wurden unter ihren Versuchsbedingungen von L. u. D., abgesehen von den damals noch nicht bekannten Linien 728 und 706, nicht umgekehrt gesehen: 659—614—611—607.

Auch bei Strontium lassen meine Röhren Umkehrungen erkennen, die bei L. und D. nicht erwähnt sind, während ich andere von ihnen erzielte Umkehrungen nicht erhielt. —

1) E. Goldstein, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 8. p. 321. 1907.

2) H. Lehmann, Drudes Ann. d. Phys. 8. p. 643. 1902.

Nach dem Vorhergehenden besteht ein wesentlicher Unterschied bei der Sichtbarmachung der Spektren von Ca, Sr, Ba mittels des Entladungsfadens gegenüber der weiter oben beschriebenen Darstellung der Alkalispektren. Die letzteren erhielten wir ohne Beimengung anderer Linienspektren (allenfalls von Hg und H abgesehen) auf fast ganz dunklem Grunde, so daß ihre Linien einfach der Reihe nach abgelesen werden konnten — die Linien der alkalischen Erden dagegen treten auf zugleich mit den zahlreichen Linien der Haloide. Es kommt also darauf an, beide Spektren auseinander zu halten. Man könnte dies natürlich in der Weise bewirken, daß man mittels eines Reflexionsprismas, z. B. bei der Untersuchung von Bariumbromid als Vergleichsspektrum in das Gesichtsfeld das reine oder nur mit schon bekannten fremden Linien gemischte Bromspektrum bringt, das man in einer geeigneten zweiten Röhre erzeugt. Leicht kann man auch die stärksten Linien von Ba und Sr inmitten der Haloidspektren daran erkennen, daß sie bei steigender Entladungsdichte unscharf werden, auch daran, daß die starken Metalllinien, so lange die Entladungen nicht *sehr* dicht aufeinander folgen, unruhiger leuchten als die infolge der größeren Flüchtigkeit des Substrats scheinbar stetig leuchtenden Linien der Haloide. Jedoch genügen diese Unterscheidungsmerkmale nicht für die matteren Linien der Metalle.

Sehr bequem und augenfällig läßt sich aber, ebenfalls wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Salzkomp-

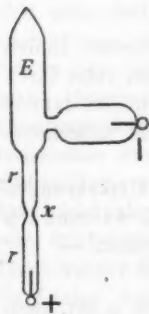


Fig. 9.

ponenten, die Unterscheidung für sämtliche Linien in anderer Weise bewirken. Dabei genügen sehr geringe Salzmenngen schon, um die Versuche in ausreichender Helligkeit und Dauer sowohl für okulare Messungen wie für photographische Aufnahmen anzustellen. Man bringt in eine Röhre wie Fig. 9 ein kleines Salzsplitterchen durch das später zuzuschmelzende Rohr *E* an die $\frac{3}{4}$ mm weite Verengung *x* des sonst $1\frac{1}{2}$ —1 mm weiten Rohres *r* und klemmt das Splitterchen dort noch durch leichtes Andrücken fester. Ein Milligramm oder wenig mehr genügt. Wird dann seine

Umgebung, während Flaschenentladungen durch die wieder stark evakuierte Röhre geleitet werden, mittels einer Kondenserlinse auf dem Spektralspalt (verkleinert) abgebildet, so erhält man z. B. bei Anwendung von (geschmolzenem) Strontiumbromid das Bromspektrum in durchweg langen Linien, die das ganze Gesichtsfeld durchsetzen, die Strontiumlinien aber nur als ganz kurze Striche. Ganz ebenso bilden sich die Linien des Calciums, für welches r höchstens 1 mm weit sein darf, in äußerst kurzen Strichen ab. Etwas länger sind im allgemeinen die Bariumlinien, aber auch sie sind sämtlich mit Sicherheit daran zu erkennen, daß sie an der Unterseite des Splitterchens nur ganz kurz sind, während auch dort die Haloidlinien die Höhe des Gesichtsfeldes haben.

An der Oberseite zeigen einige Linien des Bariums größere Länge, so daß sie zum Teil ebenfalls das Gesichtsfeld (aber nur in seiner oberen Hälfte) durchsetzen können. Es sind dies die „langen“ Linien des Metalles im Sinne der bekannten Lockyerschen Bezeichnung. Als die längsten Linien zeigen sich hierbei λ 614 und 494, demnächst und in absteigender Reihenfolge 456—650—585. Die in Lockyers Versuchsbedingungen längste Linie 554 zeigte hier die Verlängerung nur schwach angedeutet. —

Durch die Kleinheit des erforderlichen Salzquantums würde die vorliegende Methode vielleicht auch geeignet sein, um das Funkenspektrum des Radiums weiter zu untersuchen, wobei in der abgeschlossenen Röhre irgendein Materialverlust überhaupt nicht einzutreten brauchte. Sofern das Radium, wie sein chemisches Verhalten es wahrscheinlich macht, in der Tat sich der natürlichen Gruppe Ca, Sr, Ba als oberstes Glied einreihet, wird man nach dem Vorhergehenden hinsichtlich seines spektralen Verhaltens dabei vermuten dürfen, daß es schon bei relativ starken Rohrweiten ein linienreiches Spektrum geben, daß es eine noch größere Zahl von „langen“ Linien liefern wird, als Barium, und daß seine hellsten Linien schon bei mäßigen Entladungsdichten relativ starke Verbreiterungserscheinungen zeigen werden. —

Die an den Salzsplittern beobachteten Spektralerscheinungen sind nicht mehr Wirkungen des Entladungsfadens. Vielmehr werden diese Erscheinungen dadurch erzeugt, daß der Flaschen-

strom durch das erhitzte und leitend gewordene Splitterchen hindurchgeht. Dabei fungiert das der Röhrenkathode zugekehrte Ende des Splitters als Anode. Dieses Ende verdampft nun in

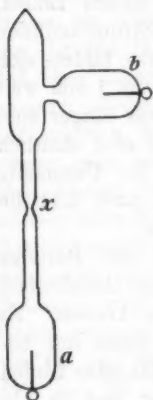


Fig. 10.

der Flaschenentladung vorzugsweise, und die Metaldämpfe erzeugen ein helles Flämmchen, dessen Länge mit der Kapazität des Kondensators etwas variiert. In meinen Versuchen, in denen für den vorliegenden Zweck wieder nur eine kleine Flasche von ca. 250 qcm innerer Belegung angewandt wurde, war die Höhe dieser Flämmchen etwa $1-1\frac{1}{2}$ mm. Daß es sich bei der Erzeugung der Flämmchen und dem Auftreten der „langen“ Linien um ein polares Phänomen handelt, zeigte sich deutlich, wenn die Röhre, wie z. B. bei Fig. 10, ein in bezug auf x mehr symmetrische Gestalt erhielt. War dann b Kathode, a Anode, so traten die langen Bariumlinien an der Oberseite des (vermöge der hinzutretenden Kondenserlinse im Spektroskop zweimal umgekehrten) Splitterbildchens auf. Wurde der

Strom umgekehrt, so gingen Flämmchen und lange Linien an die Unterseite des Splitters.

Die Farbe der Flämmchen, welche an den Splittern die Metallspektren liefern, ist unabhängig von der Natur des mit dem Metall ursprünglich verbundenen Haloids und hängt nur von dem Metall selbst ab. Die Flämmchen sind hell rosenrot bei Barium, hellblau bei Strontium, weiß (vielleicht mit leichtem Gelbstich) bei Calcium. Es scheint mir zweifellos, daß hier die Leuchtfarben der *Metaldämpfe* vorliegen. Der Bariumdampf leuchtet im dissoziierenden Flaschenfunken also nicht grün, wie man nach bekannten Erfahrungen an Bunsenflammen erwarten möchte, sondern rosenrot, ganz entsprechend dem Reichtum seines Funkenspektrums an starken roten Linien einerseits und der Dürftigkeit seiner grünen Spektrallinien andererseits. Strontiumdämpfe leuchten nicht rot sondern blau, und Calcium hat weißleuchtende Dämpfe. — Die Leuchtfarbe des Radiumdampfes bleibt noch zu bestimmen.

Auch wenn man, ohne sich auf einzelne Splitter zu be-

schränken, längere Salzsäulen in engen Röhren herstellt, bildet sich am Anoden- (d. h. der Kathode zugewandten, freien) Ende der Salzsäule das Flämmchen. Schwach aber mit deutlicher Ausbildung des zugehörigen Linienspektrums tritt es häufig auch schon ohne Anwendung der Flasche auf, wenn man nur eine mäßige Luftstrecke in den einfachen Schließungskreis des Induktoriums einschaltet, und dadurch eine verstärkte Disruptivität der Entladung veranlaßt. —

Der an engen Röhren für Bariumsalze oben erwähnte Rosa- stich des langen, weißen Entladungsfadens der Flasche, und der Blaustich des weißen Strontiumfadens entsprechen den Beobachtungen über die Flämmchenfarben, und sind ebenfalls durch die Leuchtfarben der Metaldämpfe selbst bedingt.

Nachdem in der vorstehenden Mitteilung die Verwendung des Entladungsfadens kursorisch für verschiedene Gruppen von Elementen behandelt worden, soll in einer zweiten Mitteilung auf die Spektre der Alkalimetalle spezieller eingegangen werden. Die in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ erwähnten „Grundspektre“ dieser Elemente wurden zunächst am Entladungsfaden bemerkt. Der Entladungsfaden an Alkalisalzen, der beim einfachen Induktionsstrom die Bogenspektre der Alkalien zeigt, gibt bei Einschaltung der Flasche, indem die Serienlinien zurücktreten, für Kalium, Rubidium und Cäsium die Grundspektre dieser Metalle zusammen mit den Linien der elektronegativen Salzkompontenten. Auf mehrfache Art — unter den hier beschriebenen Verfahren z. B. nach der Splittermethode — sind die Metallinien leicht kenntlich zu machen. Zu den gleichen Ergebnissen führen auch andere Methoden, in erster Reihe natürlich die Verdampfung der reinen Metalle selbst bei Untersuchung ihrer Dämpfe in Flaschenentladungen. Aus verschiedenen Zuschriften ersehe ich, daß seitens der betreffenden Fachgenossen bereits Arbeiten an Metaldämpfen in Gang sind, für welche meine ausführlichere Mitteilung nicht mehr abgewartet werden soll. Besonders häufig wurden dabei Fragen gestellt bezüglich der Größe der Kapazitäten, die für die Sichtbarmachung der Grundspektre erforderlich sind — teil-

1) E. Goldstein, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 8. p. 321. 1907.

weise in der Annahme, daß es sich dabei um ungewöhnlich große Werte handle. Daher gestatte ich mir, auch hier nochmals darauf hinzuweisen, daß nur große Entladungsdichten, bezogen auf die Masseneinheit der Dämpfe, erforderlich sind. Bei geringen Dampfdichten aber werden große Entladungsdichten auch schon von geringen Kapazitäten geliefert. Das Wesentliche liegt also in der Benutzung von Vakuummethoden. Bei diesen genügen auch schon ganz kleine Flaschen, wie sie in dem vorliegenden Aufsatz vorausgesetzt wurden. Jedenfalls wird eine vorläufige praktische Orientierung über die von mir l. c. beschriebenen Spektralerscheinungen nunmehr, wie ich hoffe, keine Schwierigkeiten bieten. Die für das nähere Studium der Erscheinungen nach meinen bisherigen Erfahrungen besonders geeigneten Methoden und ihre Ergebnisse soll eine in kurzem folgende zweite Mitteilung bringen.

(Eingegangen 8. September 1908.)

5. Über die Bewegung der α -Ionen; von Eduard Riecke.

I. Der Schwellenwert der Ionengeschwindigkeit.

1. Die Untersuchungen von Bragg und von Rutherford haben zu den folgenden Sätzen geführt.¹⁾

Die α -Ionen werden von den radioaktiven Substanzen mit einer bestimmten Anfangsgeschwindigkeit ausgeschleudert; diese Geschwindigkeit g_0 ist für verschiedene aktive Stoffe verschieden.

Die Bahn der α -Ionen in Luft, soweit sie sich durch die ionisierende Wirkung bestimmen läßt, ist im wesentlichen eine geradlinige.

Auf der ersten Strecke der Bahn kann die ionisierende Wirkung der Strahlen für gleiche Längenabschnitte als gleich betrachtet werden.

Bei einer bestimmten Weglänge der Strahlen hört die ionisierende Wirkung plötzlich auf, die Strahlen haben eine bestimmte Reichweite r .

Gegen das Ende der Reichweite, mit abnehmender Geschwindigkeit der Strahlen, nimmt die ionisierende Wirkung zu.

Die Geschwindigkeit, bei der die ionisierende Wirkung der Strahlen aufhört, bezeichnen wir im folgenden als den *Schwellenwert* g_1 der Geschwindigkeit. Derselbe Schwellenwert gilt auch für die photographische und für die fluoreszenz-erregende Wirkung der Strahlen. Aus der photographischen Wirkung ergibt sich für den Schwellenwert eine Geschwindigkeit von

$$g_1 = 0,82 \cdot 10^9 \text{ cm/sec.}$$

2. Wir wollen nun den Versuch machen, für die im vorhergehenden ausgesprochenen Sätze eine mechanische Deutung

1) E. Rutherford, Radioaktive Umwandlungen. Übers. von Levin, Braunschweig 1907. — W. H. Bragg u. R. D. Kleeman, Phil. Mag. Deabr. 1904; W. H. Bragg, Jahrb. d. Radioaktivität 2. p. 4. 1905.

zu finden. Wir halten uns dabei an die Vorstellung, daß die α -Ionen sich von der radioaktiven Substanz aus in parallelen geraden Linien bewegen; wir vernachlässigen also eine in Wirklichkeit vorhandene geringe Zerstreuung der Strahlen. Ein bestimmtes α -Ion wird auf seinem Wege einer großen Anzahl von Luftmolekülen begegnen; aber nicht jede dieser Begegnungen wird zu einer Ionisierung des Luftmoleküls führen. Wir nehmen vielmehr an, daß nur ein Teil der Zusammenstöße wirksam, d. h. mit Ionisierung verbunden sei. Den mittleren Weg, der zwischen zwei solchen Zusammenstößen von dem α -Ion zurückgelegt wird, wollen wir als die wirksame Weglänge bezeichnen. Man kann diese Weglänge in der folgenden Weise berechnen. Ein von einem radioaktiven Stoffe ausgeschleudertes α -Ion erzeugt auf seinem Wege etwa 100 000 Luftionen eines Vorzeichens. Die Entfernung, bis zu der das Ion zu ionisieren vermag, beträgt im Falle des Poloniums 3,86 cm; für die wirksame Weglänge des Poloniums ergibt sich hieraus ein Betrag von $3,86 \cdot 10^{-5}$ cm; das ist etwa das Vierfache von der mittleren Weglänge der Luftmoleküle.

3. Wir verfolgen ein Ion auf seiner geradlinigen Bahn durch die Luft. Parallel der Bahnrichtung ziehen wir die x -Achse eines Koordinatensystems; den Anfangspunkt legen wir in den Ausgangspunkt des Ions. An einer durch die Abszisse x gegebenen Stelle der Bahn sei die wirksame Weglänge gleich l , die Geschwindigkeit des Ions gleich g . In einer Sekunde beträgt dann die Zahl der wirksamen Zusammenstöße g/l . Wir wollen nun die Wirkung betrachten, welche diese Zusammenstöße auf das Ion ausüben. Jeder Zusammenstoß möge einen Impuls von der Größe p erzeugen, dann ist der in einer Sekunde erzeugte Gesamtimpuls gleich

$$\frac{g}{l} p.$$

Dieser Gesamtimpuls wirkt aber auf das Ion gerade so, wie eine stetige Kraft von demselben betrage. Der Ausdruck $(g/l)p$ ist ohne Zweifel abhängig von der Geschwindigkeit, d. h. er hat an den verschiedenen Stellen der von dem α -Ion zurückgelegten Bahn verschiedene Werte. Da wir aber über diese Abhängigkeit nichts wissen, so umgehen wir die hierin liegende

Schwierigkeit dadurch, daß wir die veränderliche Größe durch einen konstanten Mittelwert ersetzen. Wir nehmen also im folgenden an, der Ausdruck

$$(1) \quad \frac{g}{l} p = f$$

könne längs der ganzen Bahn des Ions als konstant betrachtet werden. Unter dieser Voraussetzung bewegt sich dann das Ion entgegen einer konstanten Kraft f ; seine Bewegung ist eine gleichmäßig verzögerte, die Abnahme der lebendigen Kraft gleich der Arbeit, welche gegen die Kraft geleistet wird. Bezeichnen wir mit μ die Masse des α -Ions, mit g_0 seine Anfangsgeschwindigkeit, mit g die Geschwindigkeit im Abstände x vom Anfangspunkte, so ist:

$$\frac{1}{2} \mu g_0^2 - \frac{1}{2} \mu g^2 = f x.$$

Der auf die Längeneinheit entfallende Verlust an lebendiger Kraft ist konstant. Gleiches gilt von der Ionisierungsarbeit, wenn diese stets einen und denselben Bruchteil der verlorenen kinetischen Energie ausmacht. Der Erfahrung zufolge gilt dieser Satz nur für den ersten Teil der von dem Ion durchlaufenen Bahn. Wenn wir ihn für die ganze Bahn als gültig annehmen, so ersetzen wir den in Wirklichkeit stattfindenden Vorgang durch einen schematisierten, der mit dem ersteren nur teilweise sich deckt.

4. Wir wenden die vorstehende Gleichung an auf die Reichweite der α -Ionen; für diese wird $x = r$, und g gleich dem für alle Strahlen gleichen Schwellenwerte der Geschwindigkeit. Dividieren wir die resultierende Gleichung durch $\frac{1}{2} \mu g_1^2$, so kommt sie auf die Form:

$$(2) \quad \frac{g_0^2}{g_1^2} = 1 + \frac{2f}{\mu g_1^2} r.$$

Bezeichnen wir für die Strahlen von Ra C die Werte von r und von g_0 mit r_{0c} und g_{0c} , so erhalten wir:

$$(3) \quad \frac{g_{0c}^2}{g_1^2} = 1 + \frac{2f}{\mu g_1^2} r_{0c},$$

und durch Division von Gleichung (2) mit Gleichung (3):

$$(4) \quad \frac{g_0^2}{g_{0c}^2} = \frac{1 + \frac{2f}{\mu g_1^2} r}{1 + \frac{2f}{\mu g_1^2} r_{0c}}.$$

Nun ist nach einer von Rutherford aufgestellten Formel:

$$\frac{g_0^2}{g_0 c^2} = \frac{1,25 + r}{1,25 + r_c},$$

oder:

$$(5) \quad \frac{g_0^2}{g_0 c^2} = \frac{1 + 0,80 r}{1 + 0,80 r_c}.$$

Diese Gleichung aber stimmt vollkommen überein mit der auf theoretischem Wege abgeleiteten, wenn man setzt:

$$(6) \quad \frac{2f}{\mu g_1^2} = 0,80.$$

Mit Rücksicht auf diesen Wert folgt dann aus der ursprünglichen Gleichung:

$$(7) \quad g_1^2 = \frac{g_0^2}{1 + 0,80 r}.$$

Man kann also g_1 berechnen, sobald g_0 und r bekannt sind. Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte erhalten.¹⁾

	r	g_0	g_1
Ra	3,5	$1,56 \cdot 10^9$	$0,80 \cdot 10^9$
Ra-Emanation	4,23	$1,70 \cdot 10^9$	$0,80 \cdot 10^9$
Ra A	4,83	$1,79 \cdot 10^9$	$0,81 \cdot 10^9$
Ra C	7,06	$2,06 \cdot 10^9$	$0,80 \cdot 10^9$
Ra F	3,86	$1,73 \cdot 10^9$	$0,85 \cdot 10^9$
Th B	5,0	$1,79 \cdot 10^9$	$0,80 \cdot 10^9$
Th C	8,6	$2,24 \cdot 10^9$	$0,80 \cdot 10^9$
Act B	5,5	$1,88 \cdot 10^9$	$0,81 \cdot 10^9$

Das Mittel aus sämtlichen Werten, $0,81 \cdot 10^9$ cm/sec, stimmt recht gut überein mit dem Schwellenwerte $0,82 \cdot 10^9$ der Geschwindigkeit bei Strahlen, die durch Aluminiumschichten verzögert worden sind. Die Übereinstimmung kann als ein Beweis dafür betrachtet werden, daß die Voraussetzungen unserer Betrachtung wenigstens im wesentlichen zutreffen.

5. Um eine einigermaßen anschauliche Vorstellung von der Größe der Endgeschwindigkeit g_1 zu bekommen, wollen wir fragen, welche Potentialdifferenz ein α -Ion durchlaufen

1) E. Rutherford und O. Hahn, Mass of the α -particles from Thorium. Phil. Mag. Okt. 1906.

muß, um jene Geschwindigkeit zu erlangen. Bezeichnen wir jene Potentialdifferenz mit V , so wird:

$$V = \frac{1}{2} \frac{\mu}{\varepsilon} g_1^2.$$

Setzen wir hier für ε/μ den aus den Messungen von Rutherford folgenden Wert $0,154 \cdot 10^{16}$, so wird in elektrostatischem Maße:

$$V = 2,07 \cdot 10^3,$$

also in Volt:

$$V = 620000.$$

Das Resultat steht in einem merkwürdigen Gegensatz zu dem, was wir über die Ionisierung durch gewöhnliche Gasionen wissen. Danach würde ein positives Ion von Sauerstoff oder Stickstoff neutrale Moleküle im Innern der Luft schon zu ionisieren vermögen, wenn es eine Spannungsdifferenz von 500 Volt frei durchlaufen hat.

6. Wir kommen endlich zu der Berechnung der Kraft f und des bei einem einmaligen Zusammenstoße ausgeübten Impulses p . Aus den früheren Gleichungen ergeben sich die Formeln:

$$\frac{f}{\mu} = 0,4 \cdot g_1^2 \quad \text{und} \quad p = f \frac{l}{g}.$$

An Stelle von f wollen wir die Intensität \mathfrak{E} eines elektrischen Feldes einführen, das auf ein einwertiges Ion dieselbe Kraft f ausübt. Wir haben dann die Beziehung $\varepsilon \mathfrak{E} = f$. Die vorhergehenden Gleichungen werden:

$$\mathfrak{E} = 0,4 \cdot \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot g_1^2 \quad \text{und} \quad \frac{p}{\mu} = \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \mathfrak{E} \cdot \frac{l}{g}.$$

Für ε/μ haben wir den für das α -Ion geltenden Wert $0,154 \cdot 10^{16}$ zu setzen; für Polonium ist der Mittelwert von l gleich $3,86 \cdot 10^{-5}$ cm. Der Mittelwert der Geschwindigkeit, der dem Mittelwerte von l entspricht, ist gleich dem Mittel aus den für Polonium angegebenen Werten von g_0 und g_1 . Somit ist:

$$\frac{l}{g} = \frac{0,0000386}{1,29 \cdot 10^9} = 30 \cdot 10^{-15}.$$

Mit Hilfe dieser Zahlen ergibt sich:

$$(8) \quad \mathfrak{E} = 1,70 \cdot 10^3 \text{ (elektrost. Einh.); } \frac{p}{\mu} = 7800.$$

Der Wert von \mathcal{E} entspricht einem Spannungsabfall von 510000 Volt pro cm.

II. Die Bewegung der α -Ionen und die Gesetze der Zentralbewegung.

7. Die Theorie der α -Strahlung, wie wir sie in den §§ 1—6 entwickelt haben, scheint wenigstens bis zu einem gewissen Grade der Wirklichkeit zu entsprechen; das folgt aus der Übereinstimmung der berechneten Werte der Schwellengeschwindigkeit g_1 , an welche die ionisierende Wirkung der Strahlen gebunden ist. Die Theorie ruht auf der Annahme einer geradlinigen Fortpflanzung der Strahlen, und setzt voraus, daß die Abnahme der lebendigen Kraft, welche die α -Ionen auf gleich langen Strecken ihrer Bahn erleiden, überall die gleiche sei. Diese Annahme ist schwer mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß die Ionisation ganz erheblich zunimmt, sobald die von den Strahlen durchlaufene Weglänge sich der Reichweite der Strahlen nähert. Ferner wird man verlangen, daß die geradlinige Ausbreitung der Strahlen nicht einfach als eine Tatsache der Erfahrung hingenommen wird, sondern daß gezeigt wird, wie eine solche Bewegung aus den mechanischen Bedingungen hervorgehen kann. Auf den folgenden Seiten soll eine etwas eingehendere Untersuchung der beiden letzten Punkte versucht werden; auf die Frage der Reichweite dagegen soll nicht eingegangen werden; sie wird sich nur angreifen lassen, wenn wir eine genauere Vorstellung davon gewonnen haben, was in dem Luftmolekül geschieht, wenn auf dasselbe durch die Begegnung mit einem α -Ion eine gewisse Menge von Energie übertragen worden ist.

8. Wir beginnen mit einigen allgemeineren Betrachtungen über die Wirkung einer Begegnung eines α -Ions mit einem neutralen Luftmoleküle. Wir nehmen an, daß zwischen beiden eine anziehende oder abstoßende Zentralkraft wirksam sei. Vermöge dieser wird aber ein bestimmtes α -Ion mit allen möglichen Luftmolekülen in Wechselbeziehung stehen, und es würde nicht möglich sein, all diese Wirkungen in Rechnung zu ziehen. Wir machen also die folgende vereinfachende Annahme. Die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Luftmolekül ist nur zu berücksichtigen, so lange sich das Ion

innerhalb einer gewissen, das Molekül umgebenden Kugel befindet; den Halbmesser dieser Kugel wollen wir als den Radius der Wirkungssphäre bezeichnen. Eine weitere Vereinfachung des Problems wird durch den Umstand ermöglicht, daß die Geschwindigkeit der α -Ionen gegenüber der der Luftmoleküle so groß ist, daß man die letzteren als ruhend betrachten kann, wenigstens so lange, als die Ionen sich außerhalb der Wirkungssphäre befinden. Betrachten wir nun die Wechselwirkung zwischen einem α -Ion und einem Luftmolekül. Das erstere bewege sich zu Anfang mit der Geschwindigkeit g_0 in vertikaler Richtung von unten nach oben. Das Luftmolekül sei zuerst in Ruhe. Verstehen wir unter m_1 die Masse des Ions, unter m_2 die des Luftmoleküls, so ist die Geschwindigkeit ihres gemeinsamen Schwerpunktes gegeben durch:

$$(9) \quad C(m_1 + m_2) = m_1 g_0.$$

Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes ist gleichfalls vertikal gerichtet, und sie behält diese Richtung und die durch die vorhergehende Formel bestimmte Größe unverändert bei. Man kann nun die Bewegung so behandeln, daß man zuerst die Bewegungen der beiden Massen relativ zum Schwerpunkt bestimmt und dann die Bewegung des Schwerpunktes hinzufügt. Will man dies ausführen, so ist das erste die Bestimmung der Geschwindigkeiten, welche die beiden Massen im Anfang relativ zum Schwerpunkte besitzen. Diese Relativgeschwindigkeit ist bei dem Ion:

$$u_{1\infty} = g_0 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} g_0 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} g_0,$$

bei dem Luftmolekül:

$$u_{2\infty} = - \frac{m_1}{m_1 + m_2} g_0.$$

Auch bei diesen Geschwindigkeiten ist die Richtung eine vertikale.

9. Wir behandeln nun die Bewegung der beiden Massen, indem wir den Schwerpunkt zunächst als ruhend betrachten. Die ursprünglichen Bahnen beider Massen relativ zum Schwerpunkt sind geradlinig; das Ion bewegt sich von unten nach oben, das Luftmolekül von oben nach unten. Die Lage der Bahnen bestimmen wir durch ihre senkrechten Abstände b_1

und b_2 von dem Schwerpunkte. Wir haben dann die Beziehungen:

$$(10) \quad m_1 b_1 = m_2 b_2; \quad b = b_1 + b_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_2} b_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1} b_2.$$

Wir untersuchen zunächst, welches die Wirkung der Begegnung auf die Relativbewegung der Masse m_1 ist. Nach dem Verlassen der Wirkungssphäre muß die relative Geschwindigkeit von m_1 offenbar wieder genau so groß sein, wie vor dem Eintritt in dieselbe. Die Richtung aber wird geändert. Nach dem Verlassen der Wirkungssphäre ist die Relativgeschwindigkeit nicht mehr vertikal, sondern gegen die vertikale unter einem Winkel geneigt, den wir durch $\pi - 2\alpha$ bezeichnen wollen. 2α ist dann der Winkel, den die Geschwindigkeitsrichtungen von m_1 vor und nach der Begegnung miteinander einschließen. Ganz ähnliches gilt von der Masse m_2 ; beide Massen liegen ja stets auf einer und derselben durch den Schwerpunkt gehenden Geraden, und zwischen den gleichzeitigen Abständen von dem Schwerpunkte, ϱ_1 und ϱ_2 , besteht die Beziehung:

$$m_1 \varrho_1 = m_2 \varrho_2.$$

Die Bahn der Masse m_2 ist daher der Bahn von m_1 ähnlich. Wie die Bewegungsrichtungen der beiden Massen ursprünglich antiparallel waren, so sind sie auch nach dem Verlassen der Wirkungssphäre antiparallel; die Bahn von m_2 hat sich infolge der Bewegung ebenfalls gedreht um den Winkel $\pi - 2\alpha$.

10. Die vorhergehenden Betrachtungen bezogen sich auf die relative Bewegung der Massen gegen den Schwerpunkt; wir gehen nun über zu der Untersuchung der absoluten Bewegung. Dabei wollen wir die Bewegung beziehen auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen x -Achse mit der anfänglichen vertikalen Bewegungsrichtung zusammenfalle, dessen y -Achse horizontal in dem stumpfen Winkel der von m_1 beschriebenen Bahn liege.

Vor der Begegnung sind die relativen Geschwindigkeiten der Massen:

	x	y
m_1	$\frac{m_2}{m_1 + m_2} g_0,$	$0,$
m_2	$-\frac{m_1}{m_1 + m_2} g_0,$	$0.$

Die absolute Geschwindigkeit der Masse m_1 in der Richtung der x -Achse ist zu Anfang g_0 ; die übrigen Geschwindigkeitskomponenten sind Null.

Nach der Begegnung sind die Komponenten der relativen Geschwindigkeiten:

$$\begin{array}{cc} x & y \\ m_1 & -\frac{m_2}{m_1+m_2} g_0 \cos 2\alpha, \quad \frac{m_2}{m_1+m_2} g_0 \sin 2\alpha, \\ m_2 & \frac{m_1}{m_1+m_2} g_0 \cos 2\alpha, \quad -\frac{m_1}{m_1+m_2} g_0 \sin 2\alpha. \end{array}$$

Die Komponenten der absoluten Geschwindigkeiten ergeben sich, wenn man zu den relativen die Schwerpunktsgeschwindigkeiten addiert. Diese sind beziehungsweise:

$$\frac{m_1}{m_1+m_2} g_0 \quad \text{und} \quad 0.$$

Wir erhalten daher für die Komponenten der absoluten Geschwindigkeiten nach der Begegnung die Werte:

$$\begin{array}{cc} x & y \\ m_1 \quad u_1 = g_0 - \frac{2m_2}{m_1+m_2} g_0 \cos^2 \alpha, & v_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} g_0 \sin 2\alpha, \\ m_2 \quad u_2 = \frac{2m_1}{m_1+m_2} g_0 \cos^2 \alpha, & v_2 = -\frac{m_1}{m_1+m_2} g_0 \sin 2\alpha. \end{array}$$

Die Werte genügen den Bedingungen:

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = m_1 g_0 \quad \text{und} \quad m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0,$$

welche dem Satze von der Erhaltung der Bewegungsgröße entsprechen.

11. Für die *Impulse*, welche bei der Begegnung auf die Masse m_1 in der Richtung der Koordinatenachsen ausgeübt werden, ergeben sich die Werte:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_1 (u_1 - g_0) = -\frac{2m_1 m_2}{m_1+m_2} g_0 \cos^2 \alpha, \\ m_1 v_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} g_0 \sin 2\alpha. \end{array} \right.$$

Die *lebendige Kraft* der Masse m_1 hat nach der Begegnung den Wert:

$$\frac{m_1}{2} (u_1^2 + v_1^2) = \frac{m_1}{2} g_0^2 - \frac{4m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2} \cos^2 \alpha \frac{m_1}{2} g_0^2.$$

Die Abnahme der lebendigen Kraft, welche durch eine Begegnung hervorgebracht wird, ist somit:

$$(12) \quad \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \alpha \frac{m_1}{2} g_0^2.$$

Ebenso groß ist natürlich die lebendige Kraft, welche die Masse m_2 infolge der Begegnung gewinnt.

12. *Berechnung des Ablenkungswinkels α für den Fall einer anziehenden Wirkung zwischen einem neutralen Gasmolekül und einem α -Ion.*

Wir verstehen wieder unter m_1 die Masse des α -Ions, unter m_2 die des Luftmoleküls. In einem im Raume festen Koordinatensysteme seien die Koordinaten des Ions gegeben durch: x_1, y_1, z_1 ; die Koordinaten des Luftmoleküls durch: x_2, y_2, z_2 . Die Entfernung der beiden aufeinander wirkenden Teilchen sei:

$$\varrho^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2.$$

Die Kraft P , mit der die beiden Teilchen einander anziehen, besitze ein Potential, so daß wir setzen können:

$$(13) \quad P = \frac{d\Phi}{d\varrho}.$$

Unter diesen Voraussetzungen sind die Differentialgleichungen für die Bewegung der beiden Teilchen:

$$\begin{aligned} x_1'' &= -\frac{1}{m_1} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{x_1 - x_2}{\varrho}, & y_1'' &= -\frac{1}{m_1} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{y_1 - y_2}{\varrho}, \\ z_1'' &= -\frac{1}{m_1} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{z_1 - z_2}{\varrho}, \\ x_2'' &= -\frac{1}{m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{x_2 - x_1}{\varrho}, & y_2'' &= -\frac{1}{m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{y_2 - y_1}{\varrho}, \\ z_2'' &= -\frac{1}{m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{z_2 - z_1}{\varrho}. \end{aligned}$$

Daraus folgt zunächst für ihre Relativbewegung:

$$\begin{aligned} x_1'' - x_2'' &= -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{x_1 - x_2}{\varrho}, \\ y_1'' - y_2'' &= -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{y_1 - y_2}{\varrho}, \\ z_1'' - z_2'' &= -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho} \cdot \frac{z_1 - z_2}{\varrho}. \end{aligned}$$

13. In den vorhergehenden Gleichungen wollen wir nun an Stelle der absoluten Koordinaten die relativen Koordinaten der beiden Teilchen gegen ihren Schwerpunkt einführen. Bezeichnen wir diese Relativkoordinaten mit ξ_1, η_1, ζ_1 und ξ_2, η_2, ζ_2 , so gelten die Gleichungen:

$$m_1 \xi_1 + m_2 \xi_2 = 0, \quad m_1 \eta_1 + m_2 \eta_2 = 0, \quad m_1 \zeta_1 + m_2 \zeta_2 = 0, \\ \xi_1 - \xi_2 = x_1 - x_2, \quad \eta_1 - \eta_2 = y_1 - y_2, \quad \zeta_1 - \zeta_2 = z_1 - z_2,$$

und

$$\xi_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2}(x_1 - x_2), \quad \eta_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2}(y_1 - y_2), \\ \zeta_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2}(z_1 - z_2), \\ \xi_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}(x_1 - x_2), \quad \eta_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}(y_1 - y_2), \\ \zeta_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}(z_1 - z_2).$$

Wir bezeichnen ferner mit ϱ_1 und ϱ_2 die Abstände der beiden Teilchen von dem Schwerpunkt; dann ist:

$$m_1 \varrho_1 = m_2 \varrho_2 \quad \text{und} \quad \varrho_1 + \varrho_2 = \varrho.$$

Somit:

$$(14) \quad \varrho_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \varrho \quad \text{und} \quad \varrho_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \varrho.$$

Das Potential Φ ist zunächst eine Funktion von ϱ ; wir können aber in dem Ausdrucke, durch den Φ dargestellt wird, an Stelle von ϱ stets die Abstände ϱ_1 oder ϱ_2 einführen. Ist Φ in dieser Weise als Funktion von ϱ_1 dargestellt, so gilt:

$$(15) \quad \frac{d\Phi}{d\varrho} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho_1}.$$

Ebenso, wenn in Φ an Stelle von ϱ der Abstand ϱ_2 eingeführt ist:

$$(15') \quad \frac{d\Phi}{d\varrho} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{d\Phi}{d\varrho_2}.$$

14. Mit Hilfe der vorhergehenden Beziehungen können wir die Differentialgleichungen für die Bewegung der Masse m_1 relativ zum Schwerpunkt auf die Form bringen:

$$\xi_1'' = -\frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1} \cdot \frac{\xi_1}{\varrho_1}, \quad \eta_1'' = -\frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1} \cdot \frac{\eta_1}{\varrho_1}, \\ \zeta_1'' = -\frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1} \cdot \frac{\zeta_1}{\varrho_1}.$$

Hier ist noch:

$$\varrho_1^2 = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2.$$

$$\frac{\partial \varrho_1}{\partial \xi_1} = \frac{\xi_1}{\varrho_1}, \quad \frac{\partial \varrho_1}{\partial \eta_1} = \frac{\eta_1}{\varrho_1}, \quad \frac{\partial \varrho_1}{\partial \zeta_1} = \frac{\zeta_1}{\varrho_1}.$$

Ebenso ergeben sich für die Bewegung der Masse m_2 die Gleichungen:

$$\xi_2'' = - \frac{m_1}{m_2(m_1 + m_2)} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1} \cdot \frac{\xi_2}{\varrho_2}, \quad \eta_2'' = - \frac{m_1}{m_2(m_1 + m_2)} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1} \cdot \frac{\eta_2}{\varrho_2},$$

$$\zeta_2'' = - \frac{m_1}{m_2(m_1 + m_2)} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1} \cdot \frac{\zeta_2}{\varrho_2},$$

$$\varrho_2^2 = \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2,$$

$$\frac{\partial \varrho_2}{\partial \xi_2} = \frac{\xi_2}{\varrho_2}, \quad \frac{\partial \varrho_2}{\partial \eta_2} = \frac{\eta_2}{\varrho_2}, \quad \frac{\partial \varrho_2}{\partial \zeta_2} = \frac{\zeta_2}{\varrho_2}.$$

Die relative Bewegung der Masse m_1 gegen den Schwerpunkt vollzieht sich so, als ob in diesem eine Masse konzentriert wäre, welche auf m_1 eine Anziehung von dem Betrage

$$\frac{d\Phi}{d\varrho} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_1}$$

ausübte. Die Bewegung der Masse m_2 entspricht einer von dem Schwerpunkte ausgehenden Anziehung von derselben Größe:

$$\frac{d\Phi}{d\varrho} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d\Phi}{d\varrho_2}.$$

15. Wir betrachten zuerst die Bewegung der Masse m_1 ; sie ist jedenfalls eine ebene, und wir können daher die Achse ξ_1 senkrecht zu der Ebene der Bahn stellen; dann werden die Gleichungen:

$$\xi_1'' = - \frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_1}, \quad \eta_1'' = - \frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1}.$$

Das Integral der lebendigen Kraft wird:

$$(16) \quad \frac{1}{2} m_1 (\xi_1'^2 + \eta_1'^2) = \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 = \Gamma_1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Phi,$$

das Integral des Flächensatzes:

$$(17) \quad \xi_1 \eta_1' - \eta_1 \xi_1' = 2 C_1.$$

ω_1 bezeichnet die ganze Geschwindigkeit relativ gegen den Schwerpunkt.

Wir bestimmen zuerst die Konstante Γ_1 , indem wir die Gleichung auf eine bestimmte Stelle der Bahn in Anwendung

bringen, für welche $\Phi = \Phi_0$ und $\omega_1 = \omega_{10}$ sei. Dann wird die Gleichung der lebendigen Kraft:

$$\frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 = \frac{1}{2} m_1 \omega_{10}^2 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\Phi - \Phi_0).$$

Wir führen nun Polarkoordinaten ein durch die Gleichungen:

$$\xi_1 = \varrho_1 \cos \varphi, \quad \eta_1 = \varrho_1 \sin \varphi.$$

Dann werden unsere Integrale:

$$\frac{1}{2} m_1 (\varrho_1'^2 + \varrho_1^2 \varphi'^2) = \frac{1}{2} m_1 \omega_{10}^2 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\Phi - \Phi_0),$$

$$\varrho_1^2 \varphi' = 2 C_1.$$

Daraus folgt weiter:

$$(18) \quad dt = \frac{d\varrho_1}{\sqrt{\omega_{10}^2 - \frac{4 C_1^2}{\varrho_1^3} - \frac{2 m_2}{m_1 (m_1 + m_2)} (\Phi - \Phi_0)}},$$

$$(18') \quad d\varphi = \frac{d\varrho_1}{\varrho_1^3 \sqrt{\frac{\omega_{10}^2}{4 C_1^2} - \frac{1}{\varrho_1^3} - \frac{2 m_2}{m_1 (m_1 + m_2)} \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{4 C_1^2}}}.$$

16. Aus den allgemeinen Bedingungen des Problems folgt, daß die Bahn des Punktes m_1 relativ zu dem Schwerpunkte eine hyperbelartige Kurve ist; der Schwerpunkt liegt innerhalb des von den Asymptoten der Kurve gebildeten Winkels auf seiner Halbierungslinie. Die Bahn ist zu der Halbierungslinie symmetrisch und durchschneidet sie senkrecht. Den Schnittpunkt bezeichnen wir als den *Scheitelpunkt* der Bahn; unter ω_{10} wollen wir im folgenden die Bahngeschwindigkeit in dem Scheitelpunkte, unter ϱ_{10} den entsprechenden Wert des Radius ϱ_1 verstehen; Φ_0 bezeichnet dann den Wert des Potentials im Scheitelpunkt. Der Wert von ϱ_{10} ergibt sich auf Grund der folgenden Betrachtung; im Scheitelpunkte ist offenbar $d\varrho_1/d\varphi = 0$; somit ist ϱ_{10} eine Wurzel der Gleichung:

$$(19) \quad \frac{\omega_{10}^2}{4 C_1^2} - \frac{1}{\varrho_1^3} - \frac{2 m_2}{m_1 (m_1 + m_2)} \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{4 C_1^2} = 0.$$

Im Scheitelpunkte ist der in einer Sekunde von dem Radius überstrichene Flächenraum gleich $\varrho_{10} \omega_{10}$; somit $2 C_1 = \varrho_{10} \omega_{10}$. Man kann daher die vorhergehende Gleichung auf die Form bringen:

$$(19') \quad \frac{1}{\varrho_{10}^3} - \frac{1}{\varrho_1^3} - \frac{2 m_2}{m_1 (m_1 + m_2)} \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{4 C_1^2} = 0.$$

Nun sieht man in der Tat unmittelbar, daß ϱ_{10} eine Wurzel der Gleichung ist; denn für $\varrho_1 = \varrho_{10}$ ist unserer Annahme zufolge $\Phi = \Phi_0$.

Die Gleichung zwischen φ und ϱ_1 kommt jetzt auf die Form:

$$(20) \quad d\varphi = \frac{d\varrho_1}{\varrho_1^2 \sqrt{\frac{1}{\varrho_{10}^2} - \frac{1}{\varrho_1^2} - \frac{2m_2}{m_1(m_1+m_2)} \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{\varrho_{10}^2 \omega_{10}^2}}}.$$

Den Winkel, den die Asymptote der Bahn mit ihrer Achse, d. h. mit der Verbindungslinie von Schwerpunkt und Scheitelpunkt einschließt, bezeichnen wir mit α ; den Winkel φ rechnen wir von der Achse aus. Dann sind zusammengehörnde Wertpaare von ϱ_1 und von φ gegeben durch ϱ_{10} , 0 und ∞ , α . Somit ist:

$$(21) \quad \alpha = \int_{\varrho_{10}}^{\infty} \frac{d\varrho_1}{\varrho_1^2 \sqrt{\frac{1}{\varrho_{10}^2} - \frac{1}{\varrho_1^2} - \frac{2m_2}{m_1(m_1+m_2)} \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{\varrho_{10}^2 \omega_{10}^2}}}.$$

17. Wir führen nun eine neue Veränderliche x ein durch die Gleichung:

$$\frac{\varrho_{10}}{\varrho_1} = x.$$

Dann ist für $\varrho_1 = \varrho_{10}$: $x = 1$, für $\varrho_1 = \infty$: $x = 0$; ferner ist

$$\frac{\varrho_{10} d\varrho_1}{\varrho_1^3} = -dx.$$

Somit ergibt sich:

$$(22) \quad \alpha = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2 - \frac{2m_2}{m_1(m_1+m_2)} \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{\omega_{10}^2}}}.$$

An diese Gleichung knüpfen wir zunächst die folgende Bemerkung. Die Geschwindigkeit ω_{10} sei so groß, daß der dritte Term des unter dem Wurzelzeichen stehenden Ausdruckes verschwindet; dann reduziert sich die Gleichung auf:

$$\alpha = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2}.$$

In diesem Falle erleidet die Masse m_1 durch die Annäherung an m_2 überhaupt keine Störung, sondern geht in gerader Linie an dieser vorbei. Umgekehrt erleidet in diesem Falle die Masse m_2 keinerlei Impuls bei dem Vorübergang von m_1 .

18. Um eine allgemeine Ausführung der Integration zu ermöglichen, wollen wir zuerst eine Annahme einführen, die ohne Zweifel ziemlich willkürlich, aber doch vielleicht geeignet ist, eine gewisse Vorstellung von den zu erwartenden Verhältnissen zu vermitteln. Wir nehmen an, *das neutrale Gasmolekül wirke auf das Ion vermöge eines mit jenem fest verbundenen Dipols von dem Momente ϑ* . Wir nehmen ferner an, daß sich der Dipol bei der Annäherung des Ions stets so richte, daß sein negativer Pol dem Ion zugewandt sei; dann findet zwischen den beiden Massen eine Anziehung statt von der Größe:

$$(22) \quad P = \frac{2 \vartheta \eta}{\varrho^3},$$

wo η die Ladung des α -Ions bezeichnet.

Es ist somit:

$$\frac{d\Phi}{d\varrho} = \frac{2 \vartheta \eta}{\varrho^3} \quad \text{und} \quad \Phi = I - \frac{\vartheta \eta}{\varrho^2} = I - \frac{\vartheta \eta m_2^2}{(m_1 + m_2)^2 \varrho_1^2},$$

wo I eine Integrationskonstante bedeutet. Weiter folgt:

$$(23) \quad \Phi - \Phi_0 = \frac{\eta \vartheta m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \left(\frac{1}{\varrho_{10}^2} - \frac{1}{\varrho_1^2} \right) = \frac{\eta \vartheta m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot \frac{1}{\varrho_{10}^2} (1 - x^2).$$

Substituiert man diesen Wert in dem früheren Integrale, so ergibt sich:

$$(24) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - 2 \frac{\eta \vartheta}{m_1 \omega_{10}^2 \varrho_{10}^2} \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2}}} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}}, \\ \alpha = \frac{\pi}{2 \sqrt{1 - 2 \frac{\eta \vartheta}{m_1 \omega_{10}^2 \varrho_{10}^2} \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2}}}. \end{cases}$$

19. An Stelle von ω_{10} und ϱ_{10} wollen wir in dieser Gleichung zwei andere Größen einführen, die in näherer Beziehung zu gegebenen Daten stehen. Von dem Schwerpunkt fallen wir eine Senkrechte auf die Asymptote der Bahn; ihre Länge sei b_1 . Die Relativgeschwindigkeit auf der Asymptote sei $\omega_{1\infty}$;

dann ist der Flächenraum, der während der Bewegung auf der Asymptote von dem Radius in einer Sekunde bestrichen wird, gleich $\omega_{1\infty} b_1$; somit ist: $\omega_{10} \varrho_{10} = \omega_{1\infty} b_1$; daher wird:

$$\alpha = \frac{\pi}{2 \sqrt{1 - \frac{2 \eta \vartheta}{m_1 \omega_{1\infty}^2 b_1^2} \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2}}}.$$

Aber auch $\omega_{1\infty}$ und b_1 sind nicht unmittelbar gegeben. Mit bezug auf b_1 bemerken wir folgendes. Wir haben angenommen, daß das Luftmolekül m_2 als ursprünglich ruhend betrachtet werden könne. In großer Entfernung von m_2 bewegt sich m_1 in einer geradlinigen Bahn, die bei gegebener Richtung durch ihren Abstand b von der Ruhelage des Luftmoleküls bestimmt wird. Nun kann man sich leicht davon überzeugen, daß b durch den Schwerpunkt in die Abstände b_1 und b_2 geteilt wird, welche die Asymptoten der Relativbahnen von dem Schwerpunkte besitzen. Daraus folgt:

$$b_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} b.$$

Ferner ist auch nicht die Relativgeschwindigkeit $\omega_{1\infty}$ von m_1 gegen den Schwerpunkt, sondern die Absolutgeschwindigkeit g_0 gegeben; nach dem früheren ist:

$$\omega_{1\infty} = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} g_0.$$

Somit ergibt sich:

$$\omega_{1\infty}^2 b_1^2 = \frac{m_2^4}{(m_1 + m_2)^2} g_0^2 b^2$$

und

$$(25) \quad \alpha = \frac{\pi}{2 \sqrt{1 - \frac{2 \eta \vartheta}{m_1 g_0^2 b^2} \frac{m_1 + m_2}{m_2}}}.$$

20. Wir nehmen an, daß die Stärke der mit dem Luftmoleküle verbundenen Pole gleich dem Elementarquantum sei; die Länge der Achse bezeichnen wir durch δ ; dann ist: $\vartheta = \delta$; die vorhergehende Gleichung läßt sich jetzt in der Form schreiben:

$$(25') \quad \alpha = \frac{\pi}{2 \sqrt{1 - 2 \frac{\eta}{m_1} \cdot \frac{\delta}{g_0^2} \cdot \frac{\delta^2}{b^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \cdot \frac{1}{\delta}}}.$$

Es wird nun notwendig, die Größenordnung des Ausdruckes zu bestimmen, der unter dem Wurzelzeichen von 1 subtrahiert ist. Wir machen zu diesem Zwecke die Annahme, daß die Achsenlänge des Dipols gleich dem Molekularhalbmesser sei. Verstehen wir unter L die mittlere Weglänge der Luftmoleküle, unter λ den Molekularabstand, so gilt dann die Beziehung:

$$\delta^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sqrt{2} \times \pi L}.$$

Nach Planck ist aber:

$$\lambda^2 = \frac{1}{2,76} \times 10^{-19}.$$

Somit ergibt sich:

$$\delta^2 = \frac{10^{-19}}{2,76 \times 4 \times \sqrt{2} \times \pi L}.$$

Setzen wir hier für L die mittlere Weglänge der Stickstoffmoleküle, so ergibt sich:

$$\delta^2 = \frac{10^{-19}}{2,76 \times 4 \times \sqrt{2} \times \pi \times 89 \times 10^{-7}}, \quad \delta = 1,5 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Nehmen wir ferner für m_2 das Molekulargewicht der Stickstoffmoleküle, für m_1 das Molekulargewicht des Heliums, so wird:

$$\frac{m_1 + m_2}{m_2} = \frac{8}{7}.$$

η/m_1 hat den Wert:

$$0,15 \times 10^{15},$$

ϵ ist gleich $4,7 \times 10^{-10}$.

g_0 hat für die α -Strahlen des Poloniums den Wert $1,7 \times 10^9$. Mit diesen Zahlen wird:

$$2 \frac{\eta}{m_1} \cdot \frac{\epsilon}{g_0^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\delta^2}{b^2} = 3,7 \times \frac{\delta^2}{b^2} \times 10^{-6}.$$

b muß erheblich größer sein als δ , wenn die über die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Luftmolekül gemachte Annahme zutreffen soll; man sieht, daß das unter dem Wurzelzeichen stehende subtraktive Glied unter den gemachten Voraussetzungen in der Tat sehr klein ist. Der Winkel α ist somit nur sehr wenig verschieden von $\pi/2$, das Ion wird in seiner Bewegung durch die Begegnung mit dem Luftmolekül nicht merklich gestört.

21. Das gefundene Resultat gilt aber nur so lange, als das Ion dem negativen Pole des Moleküls nicht bis auf eine Distanz sich nähert, die der Achsenlänge des Dipols vergleichbar wird. In Wirklichkeit wird eine solche Annäherung keineswegs ausgeschlossen sein; es fragt sich also, wie sich die Verhältnisse in diesem Falle gestalten. Man kann zunächst nur sagen, daß in dem Maße, in dem das Ion mit seiner positiven Ladung dem negativen Pole des Luftmoleküls sich nähert, die Anziehung des letzteren wachsen muß im Vergleiche mit der von dem positiven Pole herrührenden Abstoßung. Im extremen Falle kann man die Annahme machen, daß allein die dem Quadrate der Entfernung proportionale Anziehung zu berücksichtigen sei. Betrachtet man den ganzen Verlauf der Bewegung, so würde das Ion in diesem Falle bei größerer Entfernung einer Anziehung unterworfen sein, die der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist; bei kleiner Entfernung würde diese Kraft sich in eine andere dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportionale verwandeln. Man kann nun die in Wirklichkeit auftretende Störung in Grenzen einschließen, indem man das eine Mal die zwischen Ion und Molekül vorhandene Wechselwirkung während des ganzen Verlaufs der Bewegung der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional nimmt, das andere Mal der zweiten Potenz. Für den ersten Fall haben wir die Rechnung im vorhergehenden durchgeführt; es bleibt übrig, die Rechnung auch für den zweiten Fall anzustellen.

22. Berücksichtigt man allein die Anziehung, welche das Ion von dem negativen Pole des Luftmoleküls erfährt, so ist:

$$(26) \quad P = \frac{\eta \varepsilon}{q^2}, \quad \Phi = \Gamma - \frac{\eta \varepsilon}{q} = \Gamma - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\eta \varepsilon}{q_1}.$$

$$(26') \quad \Phi - \Phi_0 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \eta \varepsilon \left(\frac{1}{q_{10}} - \frac{1}{q_1} \right) = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\eta \varepsilon}{q_{10}} (1 - x).$$

Durch Einsetzen dieses Wertes ergibt sich:

$$(27) \quad \alpha = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1 - 2 \frac{\eta}{m_1} \frac{\varepsilon}{\omega_{10}^2 q_{10}} \cdot \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 + 2 \frac{\eta}{m_1} \frac{\varepsilon}{\omega_{10}^2 q_{10}} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 x - x^2}}.$$

Die Gleichung der Bahn relativ zum Schwerpunkte wird:

$$(28) \quad \varphi = \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{1 - 2 \frac{\eta}{m_1} \frac{s}{\omega_{10}^2 \varrho_{10}} \cdot \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 + 2 \frac{\eta}{m_1} \frac{s}{\omega_{10}^2 \varrho_{10}} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 x - x^2}}.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$(29) \quad \frac{\eta}{m_1} \frac{s}{\omega_{10}^2 \varrho_{10}} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 = q,$$

so gibt die Ausführung der Integration:

$$(30) \quad \varphi = \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{x - q}{1 - q}.$$

Es ist dann

$$\text{für } x = \frac{\varrho_{10}}{\varrho_1} = 1: \quad \varphi = 0.$$

$$\text{für } x = 0: \quad \pi - \alpha = \frac{\pi}{2} + \arcsin \frac{q}{1 - q}.$$

$$(31) \quad \cos \alpha = \frac{q}{1 - q}.$$

α bedeutet hier den spitzen Winkel zwischen der Asymptote und der Verbindungslinie von Schwerpunkt und Scheitelpunkt.

Die Bahngleichung wird:

$$(32) \quad \varrho_1 = \frac{\frac{\varrho_{10}}{q}}{1 + \frac{1 - q}{q} \cos \varphi}.$$

So lange

$$\frac{1 - q}{q} > 1, \quad \text{oder} \quad 1 > 2q,$$

ist die Bahn eine *Hyperbel*; der Parameter ist

$$(33) \quad p_1 = \frac{\varrho_{10}}{q},$$

die Exzentrizität:

$$(34) \quad e_1 = \frac{1 - q}{q}.$$

Für den Abstand der Asymptote vom Schwerpunkt ergibt sich:

$$(35) \quad b_1 = \frac{p_1}{\sqrt{e_1^2 - 1}} = \frac{\varrho_{10}}{\sqrt{1 - 2q}}.$$

Ebenso wie in dem vorhergehenden Falle ist:

$$\varrho_{10} \omega_{10} = b_1 \omega_{1\infty}.$$

Wir können daher ϱ_{10} und ω_{10} in dem Ausdrucke für q durch b_1 und $\omega_{1\infty}$ ersetzen und erhalten

$$(36) \quad \frac{q}{\sqrt{1-2q}} = \frac{\eta}{m_1} \cdot \frac{\varepsilon}{\omega_{1\infty}^2 b_1} \cdot \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2.$$

Endlich ersetzen wir noch b_1 und $\omega_{1\infty}$ durch b und die Anfangsgeschwindigkeit g_0 . Dann ergibt sich die Gleichung:

$$(37) \quad \frac{q}{\sqrt{1-2q}} = \frac{\eta}{m_1} \cdot \frac{\varepsilon}{g_0^2 b} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2}.$$

Für die Hälfte des Winkels, den die ursprüngliche Bewegungsrichtung mit der abgelenkten einschließt, gilt die Gleichung:

$$\cos \alpha = \alpha \frac{q}{1-q}.$$

Der Erfahrung zufolge weicht der Winkel α nicht sehr ab von $\pi/2$; folglich muß $\cos \alpha$ und dementsprechend auch q sehr klein sein. Es ist daher näherungsweise:

$$\frac{q}{\sqrt{1-2q}} = \frac{q}{1-q} = \cos \alpha,$$

$$\cos \alpha = \frac{\eta}{m_1} \cdot \frac{\varepsilon}{g_0^2 b} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2}.$$

Substituiert man in der letzten Gleichung die bei der früheren Rechnung benützten Werte, so ergibt sich:

$$(38) \quad \cos \alpha = \frac{0,27}{b} \times 10^{-13}.$$

Man sieht, daß $\cos \alpha$ und q sehr kleine Größen bleiben, selbst wenn der Abstand der anfänglichen Bahnlinie des Ions von dem negativen Pole des Luftmoleküls im Vergleiche mit dem Molekularhalbmesser sehr klein wird.

23. Den für $\cos \alpha$ gefundenen Ausdruck wollen wir nun in die Formel einführen, die wir früher für den Impuls aufgestellt haben, welcher bei einem Zusammenstoße auf das Ion in einer der ursprünglichen Bewegung entgegengesetzten Richtung ausgeübt wird. Jene Formel war:

$$J = \frac{2 m_1 m_2}{m_1 + m_2} g_0 \cos^2 \alpha.$$

Setzen wir hier für $\cos \alpha$ den gefundenen Wert, so ergibt sich:

$$(39) \quad J = 2 \frac{m_1 + m_2}{m_2} \frac{\eta}{m_1} \frac{\varepsilon^2 \eta}{g_0^3 b^2}.$$

Wir haben auf der anderen Seite, Gleichung (8), den bei einem Zusammenstoße wirkenden Impuls aus den empirischen Daten berechnet. Das geschah allerdings unter einer Voraussetzung, die mit unserer Theorie in Widerspruch steht; wir haben dabei angenommen, daß die Wirkung der Impulse auf dem ganzen Wege des Ions durch die Wirkung einer konstanten Kraft ersetzt werden könne. Demgegenüber führt unsere Theorie zu dem Resultate, daß der Impuls und ebenso die ihn vertretende Kraft mit abnehmender Geschwindigkeit wächst. Immerhin wird man dem früher erhaltenen Werte die Bedeutung eines gewissen Mittelwertes zusprechen dürfen. Setzt man die beiden Werte des Impulses einander gleich, so ergibt sich eine Gleichung zur Berechnung von b . Diese ist zunächst:

$$(40) \quad 7800 \times \frac{m_1}{\eta} \times \eta = 2 \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1} \cdot \frac{\eta}{m_1} \cdot \frac{\varepsilon^2 \eta}{g_0^2 b^2}.$$

Daraus

$$(40) \quad b^2 = 2 \frac{m_1 + m_2}{m_1} \left(\frac{\eta}{m_1} \right)^2 \frac{\varepsilon^2}{g_0^2} \cdot \frac{1}{7800}.$$

An Stelle von g_0 werden wir in dieser Formel nicht die Anfangsgeschwindigkeit der α -Strahlen des Poloniums einsetzen, sondern das Mittel aus dieser und aus dem Schwellenwert, also:

$$g_0 = 1,3 \times 10^9.$$

Dann wird:

$$b^2 = 2 \times \frac{8}{7} \times \frac{(0,15)^2 \times 10^{30} \times (4,7)^2 \times 10^{-20}}{(1,3)^2 \times 10^{17} \times 7800}$$

und:

$$(41) \quad b = 2,6 \times 10^{-11} \text{ cm.}$$

Mit Benützung dieses Wertes wird:

$$\cos \alpha = \frac{0,27 \times 10^{-13}}{b} = 10^{-2},$$

in Übereinstimmung mit unserer Voraussetzung, daß zufolge $\cos \alpha$ nur einen sehr kleinen Wert haben darf.

24. Wir kommen schließlich noch zu der Berechnung der übertragenen Energie. Aus den Formeln (11) und (12) ergibt sich, daß zwischen der übertragenen Energie E und zwischen dem Impulse die Beziehung besteht:

$$E = I \frac{m_1}{m_1 + m_2} g_0.$$

Setzen wir für I den früher gefundenen Wert, so wird:

$$(42) \quad E = 7800 \times \frac{m_1}{\eta} \eta \times \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot 90.$$

Betrachten wir das α -Ion als zweiwertig, so ist $\eta = 2\varepsilon$. Benützen wir im übrigen dieselben Zahlen wie früher, so erhalten wir die numerische Gleichung:

$$(42') \quad E = 7800 \times \frac{2 \times 4,7 \times 10^{-10}}{0,15 \times 10^{15}} \times 1,3 \times 10^9.$$

Daraus folgt:

$$(43) \quad E = 0,78 \times 10^{-11}.$$

Die Ionenenergie ist nach Wilson¹⁾ gleich der kinetischen Energie, welche das Elementarquantum beim Durchlaufen eines Potentialfalles von 2,5 Volt erlangt. Bezeichnen wir die Ionenenergie mit H , so ist also:

$$(44) \quad H = \frac{2,5}{300} \times 4,7 \times 10^{-10} = 0,39 \times 10^{-11}.$$

Auf Grund der von uns angenommenen Vorstellungen, welche den wirklich stattfindenden Vorgängen jedenfalls nur mit einer gewissen Näherung entsprechen, ergibt sich also das Resultat, daß im Mittel die Hälfte der übertragenen Energie auf die Ionisation verwandt wird.

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. (A) 197. p. 415. 1901.

(Eingegangen 2. Oktober 1908.)

**6. Untersuchungen
über das Durchströmen von Gasen durch
Kapillaren bei niederen Drucken;
von Heinrich Eger.**

(Auszug aus der Würzburger Inaugural-Dissertation 1908.)

Einleitung.

Bereits in den Jahren 1846—1848 machte Graham¹⁾ Beobachtungen über das Strömen von Gasen durch Kapillarröhren. Er kam zu Resultaten, die dann später von O. E. Meyer²⁾ 1866 auch theoretisch nachgewiesen wurden. Aus seinen Abhandlungen ergibt sich nun, daß die Konstante der inneren Reibung von dem Drucke und von der Dichtigkeit unabhängig oder nur in geringem Grade veränderlich ist. Nach diesen Annahmen ließ sich die mathematische Entwicklung der Strömung eines Gases durch eine Kapillarröhre durchführen und es ergab sich ein Resultat, das dem für tropfbare Flüssigkeiten vollkommen analog war. Auch hier nahm man an, daß die äußere Reibung — die zwischen Glaswand und Gas — unendlich groß sei, also daß das Gas an der Glaswand haftet. Unter diesen Annahmen erhielt man als Endresultat eine Formel, die mit der von Poiseuille und Hagen³⁾ für tropfbare Flüssigkeiten aufgestellten übereinstimmte.

Danach gilt die Formel:

$$V = \frac{\pi R^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta l}.$$

Hier bedeutet:

- V in der Zeiteinheit durchgeströmtes Volumen,
- $2R$ den Durchmesser der Kapillaren,
- p_1 und p_2 Druck am Anfang und Ende der Röhren,
- l Länge der Röhre,
- η inneren Reibungskoeffizienten.

1) E. Graham, Pogg. Ann. 76. p. 138. 1849.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127. p. 253. 1866.

3) J. L. M. Poiseuille u. E. Hagen, Pogg. Ann. 58. p. 424. 1843.

In den folgenden Jahren wurden mehrfach experimentelle und theoretische Untersuchungen angestellt über den Reibungskoeffizienten, sei es für verschiedene Gase, sei es über Änderungen mit Druck und Temperatur. Es seien nur die Arbeiten von v. Obermayer¹⁾, Schumann²⁾, Maxwell³⁾, Barus⁴⁾ erwähnt. Die Untersuchungen ergaben eine Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Temperatur, aber keine vom Druck. Nur in der Arbeit von Kundt und E. Warburg⁵⁾, die bei abnehmendem Druck Untersuchungen anstellten über die Reibung einer Gasmasse, welche zwischen zwei festen ebenen parallelen Wänden eingeschlossen ist, von denen die eine ruht, die andere mit konstanter Geschwindigkeit in ihrer Ebene bewegt wird, finden sich bereits Angaben, daß die Dekremente der Schwingungen bei 20 mm Druck Quecksilber deutlich eine Abnahme zeigten. Den Reibungskoeffizienten, der einen konstanten Wert beibehielt, berechneten sie jedoch nur mit in einem Druckintervalle von 750 bis 380 mm Quecksilber.

Es wurde mir nun von Hrn. Geheimrat Wien die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie sich der Reibungskoeffizient von Gasen bei niederen und sehr niederen Drucken verhält.

Als Untersuchungsmethode sollte das Strömen bei Druckunterschieden der Gase durch Kapillarröhren dienen.

Der Verlauf der Untersuchungen war folgender:

Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten

1. von dem Durchmesser der Röhren,
2. von der Länge der Röhren,
3. von dem Material der Röhren,
4. von der Krümmung der Röhren,
5. von der Temperatur.

Das zu untersuchende Gas war bei diesen trockene atmosphärische Luft, zum Schlusse machte ich dann noch zum Vergleich Untersuchungen mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

1) A. v. Obermayer, Pogg. Ann. 148. p. 1, 526. 1873.

2) V. Schumann, Wiener Ber. 23. p. 353. 1876.

3) J. C. Maxwell, Phil. Trans. p. 249. 1866.

4) C. Barus, Wied. Ann. 36. p. 358. 1889.

5) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 397. 1875.

Beschreibung der Anlage.

Der Apparat bestand in seinen Hauptteilen aus zwei Glas-
kugeln mit ungefähr je 3500 ccm Inhalt, die durch eine an-
geblasene Kapillarröhre verbunden waren. Durchmesser, Länge

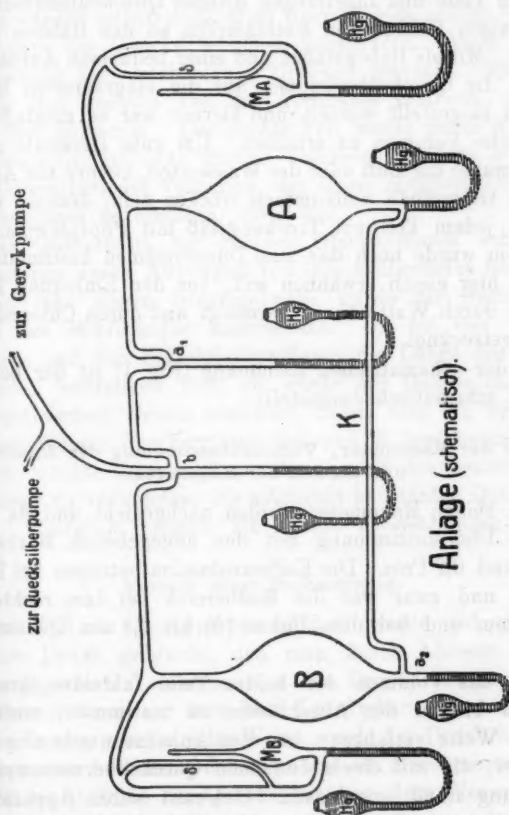


Fig. 1.

und umgebende Temperatur wurde variiert. Jede der Glas-
kugeln stand mit einem Mac Leodschen Manometer zur Druck-
messung in Verbindung, außerdem war eine Verbindung jeder
Kugel mit der Leitung der Gerykpumpe des Instituts, um in

kurzer Zeit einen niederen Druck zu erhalten, und mit einer Quecksilberpumpe für die sehr niederen Drucke hergestellt. Die ganze Anlage, sowie alle Zuleitungen bestanden aus Glasröhren und Glaskugeln, die zusammengeblasen und auf einem großen Holzgestelle montiert waren. Als Abschlüsse der einzelnen Teile und Zuleitungen dienten Quecksilberabschlüsse, um etwaigen Einfluß von Fettdämpfen an den Hähnen auszuschalten. Mittels Hebegefäßen und einer bequemen Aufhängung konnten die Quecksilberkuppen auf die eingravierten Marken jederzeit eingestellt werden, und hiermit war es möglich, stets das gleiche Volumen zu erhalten. Um gute Resultate zu erhalten, mußte die Luft oder der Wasserstoff, ebenso der Apparat und die Glaswände vollkommen trocken sein, deshalb befand sich an jedem Teil ein Trockengefäß mit Phosphorpentoxyd. Außerdem wurde noch das zum Durchströmen bestimmte Gas, wie ich hier gleich erwähnen will, vor der Einleitung in den Apparat durch Watteröhren gereinigt und durch Chlorcalciumröhren getrocknet.

In der schematischen Zeichnung (Fig. 1) ist der benutzte Apparat schematisch dargestellt.

**Eichen der Manometer, Volumenbestimmung des Apparates
und Eichen der Kapillaren.**

Die beiden Manometer wurden nachgeeeicht und da ergab sich die Übereinstimmung mit den angegebenen Marken bis zu 0,3 und 0,2 Proz. Die Kolbenvolumina betrugen bei beiden 500 ccm und zwar war der Meßbereich bei dem rechten (*A*) bis 2,5 mm und bei dem linken (*B*) bis 0,1 mm Quecksilberdruck.

Um das Volumen der beiden Teile inklusive ihrer Zuleitungen bis zu den Abschlüssen zu bestimmen, wurde auf folgende Weise verfahren: An den Apparat wurde eine große Glaskugel, die mit einem einfachen Quecksilbermanometer in Verbindung stand, angeblasen. Getrennt waren Apparat und Glaskugel durch einen Hahn. Mit Hilfe der Manometer war es möglich, die Drucke in den einzelnen Teilen zu bestimmen. Das Volumen der Kugel und ihrer Zuleitungen bis zum Hahn war durch Auswägen bestimmt worden, es sei *a*; das gesuchte Volumen des Apparates *x*. Bringt man nun den Apparat auf

den Druck p_1 , die Glaskugel auf den Druck p_2 und öffnet dann den Hahn (H), so wird sich der Druck ausgleichen; er sei p_3 . Nach dem Gasgesetz von Mariotte muß nun

$$ap_2 + xp_1 = (a + x)p_3,$$

woraus man das Volumen x bestimmen kann, wenn $p_1 \geq p_2$ ist. Es wurden selbstverständlich Korrekturen infolge Steigens und Fallens der Quecksilberhöhen angebracht. Auch wurden die Versuche bei verschiedenen Drucken gemacht. Es ergab sich für den rechten Teil des Apparates 3520 ccm, für den linken Teil 3593 ccm. Der rechte Teil wurde durch Anblasen einer Glasröhre auf das gleiche Volumen wie links gebracht, da die Gleichheit der Volumina, um einen mittleren Druck bei den Messungen zu erhalten, nötig war.

Der Querschnitt der geraden Glaskapillaren wurde bei den weiteren durch Auswägen von Quecksilberfäden bestimmt; bei den sehr engen Glaskapillaren wurde die Bestimmung mittels des Mikroskopes angewendet. Da bei den Kupferkapillaren und den Spiralgaskapillaren die Länge des Fadens sich nicht bestimmen ließ, so wurde der Radius nach dem Poiseuilleschen Gesetz bestimmt, indem man ein bekanntes Volumen Wasser durchströmen ließ und R berechnete.

Ich möchte hier noch erwähnen, daß ich bestrebt war, Kapillaren zu verwenden, die möglichst konstanten Querschnitt hatten. Trotzdem zeigten die besten Abweichungen bis zu 8 Proz.

Verlauf einer Beobachtung.

Der Teil A des Apparates (Fig. 1) wurde auf einen bestimmten Druck gebracht, den man durch Ablesen des zusammengedrückten Volumens und der Druckdifferenz von den parallelen Röhren an dem Mac Leodschen Manometer berechnen konnte. Auf gleiche Weise wurde der Druck im Teil B des Apparates bestimmt, der stets auf ein Druckminimum von 0,00030 bis 0,00015 cm Quecksilber vor dem Versuche gebracht wurde. Nun öffnete man durch Senken des Hebegefäßes bei Abschluß a_1 die Verbindung von A und B ; infolge der Druckdifferenz strömt nun das Gas durch die Kapillare. Durch Heben des Gefäßes bei Abschluß a_2 wird die Strömung unterbrochen. Die Dauer der Strömung wurde durch eine

Stechuhr bestimmt, die gestattet, auf $\frac{1}{5}$ Sek. abzulesen. Die Genauigkeit der Uhr war durch Vergleichen mit einem Sekundenpendel geprüft worden. Man wartete nun einige Zeit, damit der Druck in den abgesperrten Teilen des Apparates sich ausgeglichen hatte und bestimmte wieder die Drucke in *A* und *B* auf gleiche Weise wie vor dem Versuche.

Nach der in der Einleitung besprochenen Formel ist

$$\eta = \frac{\pi R^4 (p_1 - p_2)}{8 V l} t,$$

t Strömungsdauer in Sekunden.

In dieser Formel ist nun *R* und *l* durch das Eichen der Kapillaren bekannt; *t* die mit der Stechuhr beobachtete Sekundenzahl; die Druckdifferenz ($p_1 - p_2$) erhält man aus dem arithmetischen Mittel der Druckdifferenz vor und nach dem Versuche; jedoch ist der Druck im absoluten Maßsystem zu messen. Unbekannt ist nur noch das durchgeströmte Volumen *V*. Dies kann man aus folgender Überlegung erhalten: Der Druck, unter dem das übergeströmte Volumen *V* steht, ist $p_1 + p_2/2$, wenn p_1 der Druck rechts und p_2 der Druck links vor dem Versuche ist. Der Ausdruck $p_1 + p_2/2$ muß konstant bleiben, d. h. die Druckabnahme im rechten Teil des Apparates muß gleich sein der Druckzunahme im linken Teil. Letzteres wurde auch durch eine Reihe von Beobachtungen nachgewiesen; denn die beiden Volumina rechts und links waren, wie früher bereits angegeben, auf gleichen Inhalt gebracht worden. Das Produkt aus dem durchgeströmten Volumen und dem erwähnten Druck $p_1 + p_2/2$ muß nun nach dem Gesetz von Mariotte gleich sein der Druckerhöhung multipliziert mit dem Volumen *Vl* links des Apparates. Sei der Druck links nach dem Versuche p_3 , so ist

$$V \frac{p_1 + p_2}{2} = V l (p_3 - p_2),$$

somit:

$$V = \frac{2 V l (p_3 - p_2)}{p_1 + p_2}.$$

Da nun alle Größen bekannt sind, läßt sich η berechnen. Der Normalwert ist bei Zimmertemperatur $1800 \cdot 10^{-7}$.

Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst rechts der höchste meßbare Druck hergestellt wurde,

während links hohes Vakuum war, dann wurde ein Durchströmungsversuch gemacht. Der Druck rechts wurde nun etwas durch Auspumpen mit der Quecksilberpumpe erniedrigt, der linke Teil wieder evakuiert bis zu einem Druck von ungefähr 0,0002 cm, und dann die zweite Beobachtung gemacht. Es wurde nun zu immer geringeren Drucken übergegangen, bis rechts auch nur ein Druck von 0,0004 cm vorhanden war, somit war hierbei die Druckdifferenz dann 0,0002 cm. Aus verschiedenen 3—4 solchen Beobachtungsreihen wurden dann die später aufgestellten Tabellen für die Kurven zusammengestellt. Die Durchströmungsdauer war verschieden bei den einzelnen Beobachtungen je nach der Druckdifferenz, Durchmesser, Länge und Temperatur. Die Zeitintervalle schwankten bei den einzelnen Beobachtungsreihen von: 30 Sek. bis 40 Min., 10 Sek. bis 6 Min., 50 Min. bis 4 Stunden. Ich werde bei den Kurven die kürzeste und längste Strömung entsprechend dem Drucke angeben. Wie bereits oben erwähnt, war die Strömungsdauer so einzurichten, daß man links gerade eine Druckzunahme mit genügender Genauigkeit beobachten konnte. Alle später in den Tabellen angegebenen Volumina sind auf eine Strömungsdauer von 30 Sek. berechnet. Da sich bei den Beobachtungsreihen bei Zimmertemperatur keine guten Kurven ergaben, und die Unregelmäßigkeiten eventuell auf Schwankungen der Zimmertemperatur zurückzuführen waren, so wurde um die Kapillare ein Blechkasten angebracht und mit schmelzendem Eis gefüllt. Die Temperatur schwankte zwischen $+0,5^{\circ}$ und $+0,2^{\circ}$ C. Hierdurch wurde eine konstante Temperatur eingeführt.

Hauptversuche.

§ 1. Glaskapillaren mit verschiedenem Durchmesser und fast gleicher Länge.

I. Kapillare.

Länge 90,8 cm; Radius 0,07885 cm; Temperatur $0,25^{\circ}$ C.

Aus vier Beobachtungsreihen setzt sich die Tabelle zusammen bei

Druckdifferenz: 0,17866 cm	Strömungsdauer: 31 Sek.
„ 0,00016 „	„ 40 Min. 8 Sek.

Die Strömungsdauer bei den zwischenliegenden Druckdifferenzen schwankt zwischen diesen Werten. Der Reibungs-

koeffizient ist nach der Poiseuilleschen Formel berechnet, obwohl die Beobachtungen ergaben, daß diese nicht mehr gültig ist.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in cem	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
0,179	99,2	1204
0,164	95,6	1152
0,156	90,0	1161
0,1336	58,9	1112
0,0870	58,7	994
0,0700	50,7	924
0,0566	45,1	837
0,0446	41,0	727
0,0329	34,4	640
0,0214	30,2	361
0,0200	26,8	397
0,01243	25,6	325
0,00802	25,4	211
0,00329	14,4	156
0,00102	7,0	98
0,00050	8,9	38
0,00016	6,8	16

II. Kapillare.

Länge 144 cm; Radius 0,37 cm; Temperatur 0,25° C.

Diese Röhre kann eigentlich nicht mehr als Kapillare gelten und soll nur dazu dienen, um den Verlauf bei einer sehr weiten im Verhältnis zu den früheren zu betrachten.

Um Beobachtungen machen zu können, durfte die Druckdifferenz nur 0,04513 cm betragen und war die Strömungsdauer 8,2 Sek.; bei der kleinsten Druckdifferenz 0,00351 cm war die Strömungsdauer 36 Sek. Da hierbei die Beobachtungsfehler von größerem Einfluß und besonders die geringen Strömungszeiten eine exakte Messung ausschlossen, so ist die Übereinstimmung zwischen Kurve und den einzelnen Beobachtungspunkten keine gute.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in ccm	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
0,04513	4132	1767
0,03883	4143	1908
0,02253	2955	1553
0,01485	2411	1255
0,01149	1499	1561
0,00623	2591	489
0,00563	947	1210
0,00351	1095	653

III. Kapillare.

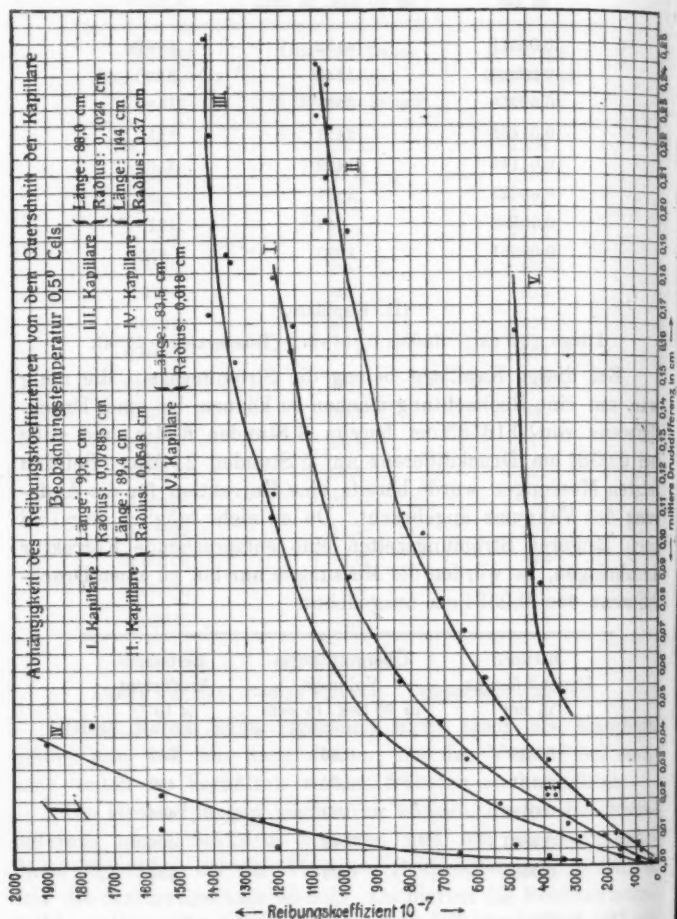
Länge 83,5 cm; Radius 0,018 cm; Temperatur 0,25° C.

Bei dieser Kapillare betrug die Strömungszeit, die nötig war, um eine Beobachtung machen zu können, bei einer Druckdifferenz von 0,16135 cm bereits 3 Stunden 6 Min. und stieg bei 0,0531 cm Druckdifferenz auf 5 Stunden 21 Min. Bei den letzten Messungen wurde bereits eine Korrektur für die Änderung des Vakuums angebracht. Da es nicht möglich war, bei noch längeren Strömungszeiten eine entsprechende Korrektur anzubringen, so wurden die Messungen nur bis zu einer Druckdifferenz von 0,0531 cm ausgedehnt.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in ccm	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
0,193	0,66	595
0,161	0,66	481
0,0882	0,39	444
0,0861	0,42	406
0,0531	0,29	351

Die bisherigen Tabellen und noch von zwei weiteren die Beobachtungsreihen sind in der Kurve I zusammengestellt, und zwar ist die mittlere Druckdifferenz in Zentimetern als Abszisse und der Reibungskoeffizient $\times 10^{-7}$ als Ordinate eingetragen.

Aus den Kurven ersieht man, daß bei allen Kapillaren mit abnehmendem Druck auch der Reibungskoeffizient abnimmt



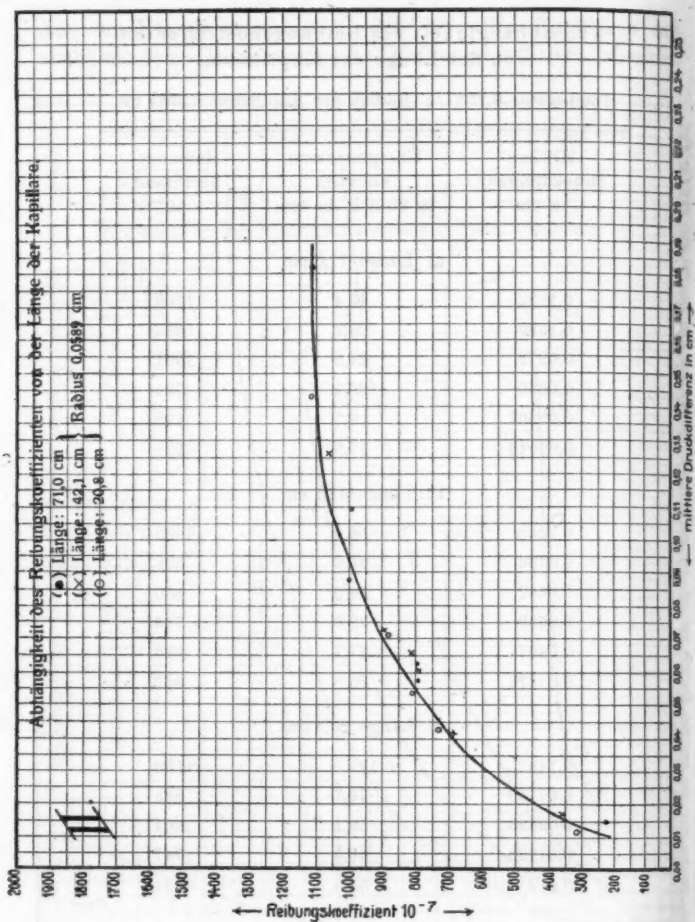
und bei kleinerem Durchmesser in flacher werdenden Kurven dem Nullpunkt zustrebt.

§ 2. Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten
von der Länge der Kapillaren.

Temperatur 0,25° C.; Radius der Kapillaren 0,0584 cm.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in ccm	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
a) Länge 71,0 cm		
0,1822	42,4	1103
0,1099	28,4	993
0,0872	21,9	1001
0,0639	20,7	794
0,05807	18,7	798
0,01543	17,3	228
b) Länge 42,1 cm		
0,1263	56,7	1069
0,0736	36,0	896
0,0662	34,0	800
0,0639	33,6	794
0,0407	27,7	693
0,01572	25,3	366
c) Länge 20,8 cm		
0,1487	111	1133
0,07149	70,7	885
0,05430	59,1	804
0,04228	49,5	747
0,01251	33,5	321

In der Kurve II sind die drei Tabellen wieder in ein Koordinatensystem, wie bei den Durchmessern, zusammen-
gestellt. Man sieht aus der Zusammenstellung, daß die Punkte
für die verschiedenen Längen eine einzige Kurve ergeben.
Hiermit ist bewiesen, daß der Reibungskoeffizient von der
Länge unabhängig ist.



Um nun zu sehen, in welcher Wechselbeziehung der Reibungskoeffizient und die Größe der Radien der Kapillaren stehen, habe ich in der Kurve III als Abszisse den Reibungskoeffizienten $\times 10^{-7}$ bei gleichem Druck und als Ordinate die Radien der Kapillaren in Zentimetern eingetragen.

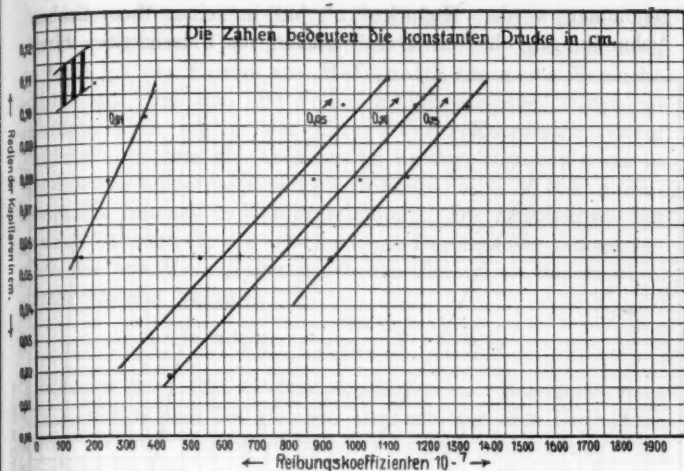


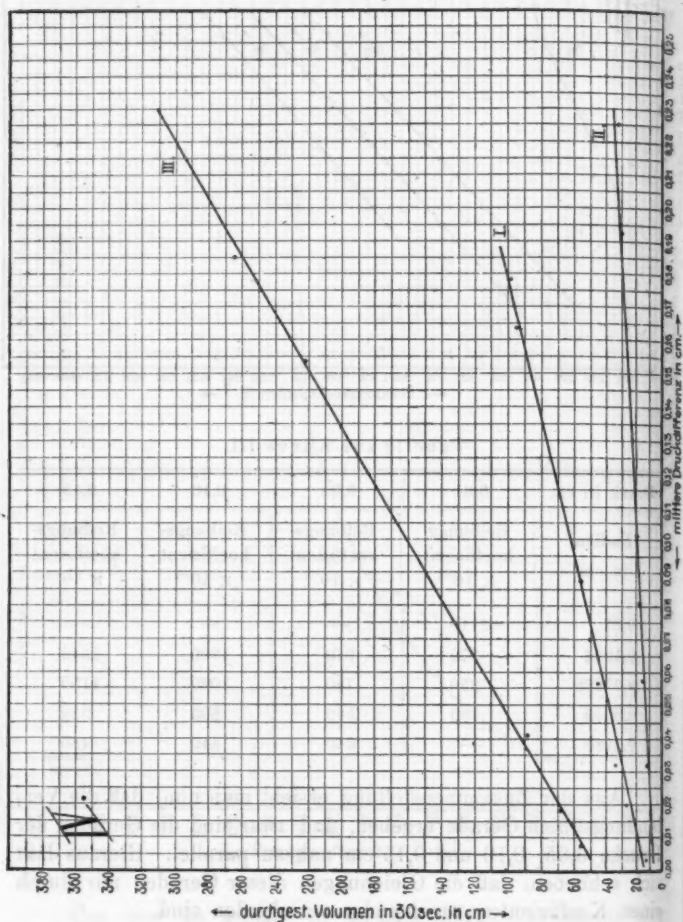
Tabelle zur Kurve III.

Druck in cm	0,01	0,05	0,10	0,15
Radien in cm	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
0,37	1110	—	—	—
0,1024	370	970	1200	1340
0,07885	250	780	1030	1150
0,0548	160	540	800	930
0,0180	—	340	440	480

Aus der Zusammenstellung ersieht man nun, daß die Verbindungslinien Gerade ergeben, und zwar sind die Geraden der Drucke 0,05, 0,10 und 0,15 cm nahezu parallel. Hieraus läßt sich schließen, daß die Gleichungen dieser Geraden nur durch einen Koeffizienten voneinander verschieden sind.

Es mag nun die Abweichung des Reibungskoeffizienten von dem konstanten Wert, den er bei höheren Drucken besitzt, auf die äußere Reibung zurückzuführen sein, die, wie aus der Einleitung zu ersehen ist, als unendlich groß an-

genommen wurde. Helmholtz¹⁾ hat in seinen theoretischen Abhandlungen über das Durchströmen von Flüssigkeiten durch



Kapillarröhren die äußere Reibung in Betracht gezogen und gefunden, daß dieselbe durch eine Konstante multipliziert mit

1) H. v. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen 1. 1882.

der dritten Potenz des Radius eingeführt werden kann. Da die Vorgänge bei Flüssigkeiten und Gasen die gleichen sind, so habe ich die Formel von Helmholtz für meine Versuche angewandt. Um nun die Volumina bei gleichem Druck zu erhalten, habe ich in der Kurve IV ein Koordinatensystem aufgestellt, in dem als Abszisse die mittlere Druckdifferenz in Zentimetern aufgetragen und als Ordinate das in 30 Sek. durchgeströmte Volumen in Kubizcentimetern. Die Angaben wurden aus den Tabellen für die verschiedenen Durchmesser genommen. Nach der von Helmholtz gegebenen Formel ist das in $t \dots$ durchgeströmte Volumen

$$V = \pi t (p_1 - p_2) \frac{R^4}{8 \eta l} \left(1 + 4 \frac{\xi}{R} \right),$$

ξ bedeutet hier den Gleitungskoeffizienten. Berechnet man nun ξ , indem man bei gleichen Drucken aus dem Ordinaten-system IV die durchgeströmten Volumina abliest und verschiedene Radien annimmt. Ich habe dies für die Drucke 0,18, 0,10 und 0,50 cm getan; hierbei ergab sich, daß ξ ein von Null, wie angenommen, verschiedener Wert ist. Die Abweichungen der Beobachtungen vom Poiseuilleschen Gesetz lassen sich indessen nicht durch Einführung eines endlichen Gleitungskoeffizienten darstellen.

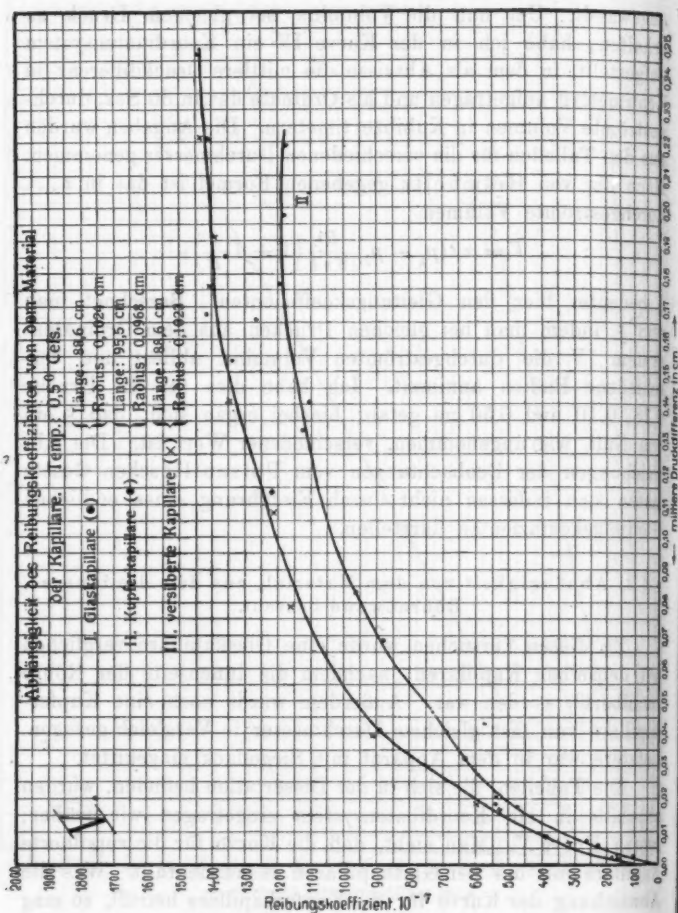
§ 3. Abhängigkeit von dem Material, aus dem die innere Röhrenwand besteht.

Zu diesen Versuchen wurde eine Glaskapillare verglichen mit denselben Kapillaren, nachdem die Innenseite der Röhre versilbert¹⁾ worden war. Außerdem wurde noch eine Kupferkapillare von fast gleichem Durchmesser in Vergleich gezogen. Letztere war in dem Apparat mit Siegellack eingekittet.

Die Tabellen, die sich in der Dissertation befinden, wurden ebenfalls in ein Koordinatensystem eingetragen wie früher; hierzu Kurve V. Man sieht, daß die Kurve für die versilberte Kapillare mit der der Glaskapillaren zusammenfällt. Was die Abweichung der Kurve für die Kupferkapillare betrifft, so mag die Rauheit der Innenfläche im Verhältnis zu der von Glas und Silber von Einfluß sein. Aus dem Zusammenfallen der

1) F. Kohlrausch, Praktische Physik, p. 32.

Kurven der Glaskapillaren und der versilberten dürfte erwiesen sein, daß bei niederen Drucken von einem Einfluß des Materiales



der Röhre nicht die Rede sein kann. Auch diese Beobachtungen sprechen gegen die Annahme eines Gleitkoeffizienten.

§ 4. Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen.

Da bei diesen Versuchen ziemlich hohe und sehr tiefe Temperaturen in Betracht kommen, so konnten mit den geraden Kapillaren die Versuche nicht ausgeführt werden. Ich wandte daher spiralförmig gewundene an, die bei den hohen Temperaturen in einem Kupferbehälter gebracht wurden. Derselbe war auch oben verschlossen und verdichtet und mit einem Steigrohr versehen, in dem sich die Dämpfe wieder kondensierten. Für die tiefen Temperaturen wurde ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther (-79°) und ferner flüssige Luft (ungefähr -190°) verwendet; die Substanzen wurden in ein Dewarsches Vakuummantelgefäß gebracht und die Spiralkapillaren in dieses Gefäß eingesetzt. Bei den tiefen Temperaturen kondensierte sich in den Kapillarröhren der Quecksilberdampf; um dies auszuschalten, wurden am Anfang und Ende der Spiralkapillaren Glassäcke angeblasen und diese ebenfalls in den Dewarbecher gebracht. Der Quecksilberdampf wurde in diesen Säcken vollständig kondensiert und es konnte in der Kapillare kein Niederschlag mehr beobachtet werden.

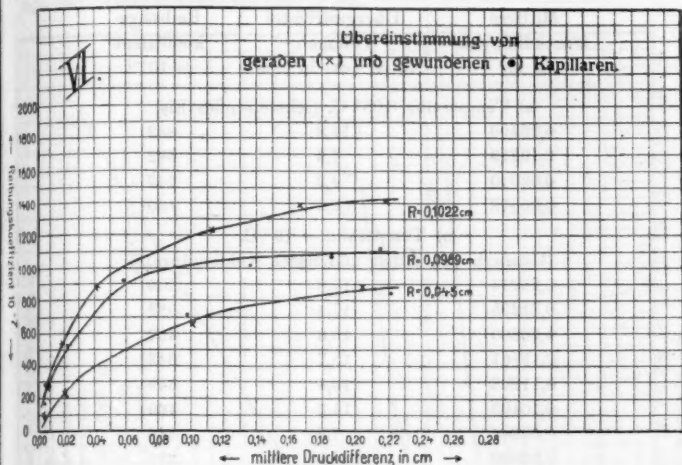
Aber bei der Benutzung der Spiralkapillaren war noch eine Erscheinung in Betracht zu ziehen. Grüneisen¹⁾ hat nämlich bei seinen Untersuchungen über das Poiseuillesche Gesetz beim Durchströmen von Flüssigkeiten durch gerade und gewundene Kapillaren verschiedene Resultate erhalten und hieraus den Einfluß der Krümmung nachgewiesen. Ich untersuchte nun, ob auch bei Gasen sich die gewundene Form, also der Einfluß der Zentrifugalkraft bemerkbar machte. Bei den Versuchen ergab sich nun, daß bei engen Kapillaren kein Einfluß, dagegen mit zunehmendem Radius eine Abweichung bemerkbar war, die mit wachsendem Druck stärker wurde. In folgenden Tabellen sind die Beobachtungen einer engen gewundenen Kapillare und einer etwas weiteren zusammen- gestellt.

1) E. Grüneisen, Gültigkeitsgrenze des Poiseuilleschen Gesetzes, Phys.-Techn. Reichsanstalt 4. Heft 2. 1905.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in cem	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
a) Spiralkapillare: Länge 122,5 cm, Radius 0,04468 cm, Temperatur 0,05° C.		
0,2049	11,8	882
0,1022	7,9	662
0,0204	4,3	242
0,00578	2,9	100
b) Gerade Kapillare: Länge 88,8 cm, Radius 0,04425 cm, Temperatur 0,25° C.		
0,2215	17,6	853
0,0999	9,3	723
0,02047	6,2	224
0,00490	4,6	71,7
a ₁) Gewundene Kapillare: Länge 123 cm, Radius 0,0983 cm, Temperatur 0,05° C.		
0,21411	202,6	1114
0,18584	129,9	1097
0,05837	68,3	903
0,03092	54,3	611
0,02070	41,5	539
0,00461	28	174
b ₁) Gerade Kapillare: Länge 88,6 cm, Radius 0,1024 cm, Temperatur 0,05° C.		
0,22241	308,1	1404
0,18500	265,4	1354
0,16764	230,0	1415
0,10568	211,2	1221
0,04063	88,2	895
0,01902	68,5	539
0,00283	36,7	150

In der Kurve VI sind die Tabellen in einem Koordinatensystem zusammengestellt; da die Radien der beiden angegebenen, gewundenen und geraden fast gleich sind, so sieht man, daß bei einem Radius von 0,05 cm ein Druck von 0,2 cm keinen Einfluß ausübt; dagegen bei dem doppelten Radius ist bereits eine Abweichung bei demselben Druck von 0,2 cm von 22 Proz. vorhanden; mit abnehmendem Druck sehen wir eine Annäherung

der Kurven. Zugleich ersieht man auch, daß die Zentrifugalkraft auf das Durchströmen hemmend einwirkt, denn die Durchflußvolumina nehmen ab.



Auch hier machte ich bei höheren Drucken einige Beobachtungen, und zwar wurden die Druckdifferenzen mit dem Kathetometer abgelesen. Auf große Genauigkeit haben diese Untersuchungen keinen Anspruch, jedoch ergeben sie, daß die Krümmung der Kapillaren beim Durchströmen von Gasen ebenfalls von Einfluß ist.

Wert des normalen Reibungskoeffizienten 1800×10^{-7} .

Kapillare: Länge 123 cm, Radius 0,0989 cm.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Durchgeströmtes Volumen in 30 Sek. in ccm	Reibungskoeffizient $\times 10^{-7}$
0,832	40	1093
0,786	41	923
0,662	38	968

Zu den Beobachtungen bei verschiedener Temperatur wurden nur enge Kapillaren verwendet, um die Zentrifugalkraft auszuschalten.

Folgende Beobachtungen fanden mit Luft statt.

I. Gewundene Kapillare.

Länge 122,5 cm, Radius 0,04468 cm.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in cem	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
-------------------------------------	--	--

a) Temperatur 0,05° C. (schmelzendes Eis).

0,20490	11,8	882
0,10219	7,9	662
0,02040	4,3	242
0,00578	2,9	100

b) Temperatur -79° C.

(Gemisch von Äther und fester Kohlensäure).

0,21244	17,8	606
0,21225	17,4	622
0,20880	16,6	637
0,19861	15,7	642
0,11293	10,4	549
0,10403	11,3	469
0,05264	7,9	348
0,02050	4,9	226
0,00636	3,9	79

c) Temperatur +180° C. (Anilin fast zum Sieden erhitzt).

0,23215	6,8	1724
0,20559	6,6	1581
0,11742	6,0	1036
0,06235	4,4	718
0,01658	4	212
0,00526	2,8	96

II. Gewundene Kapillare.

Länge 88,3 cm, Radius 0,04423 cm.

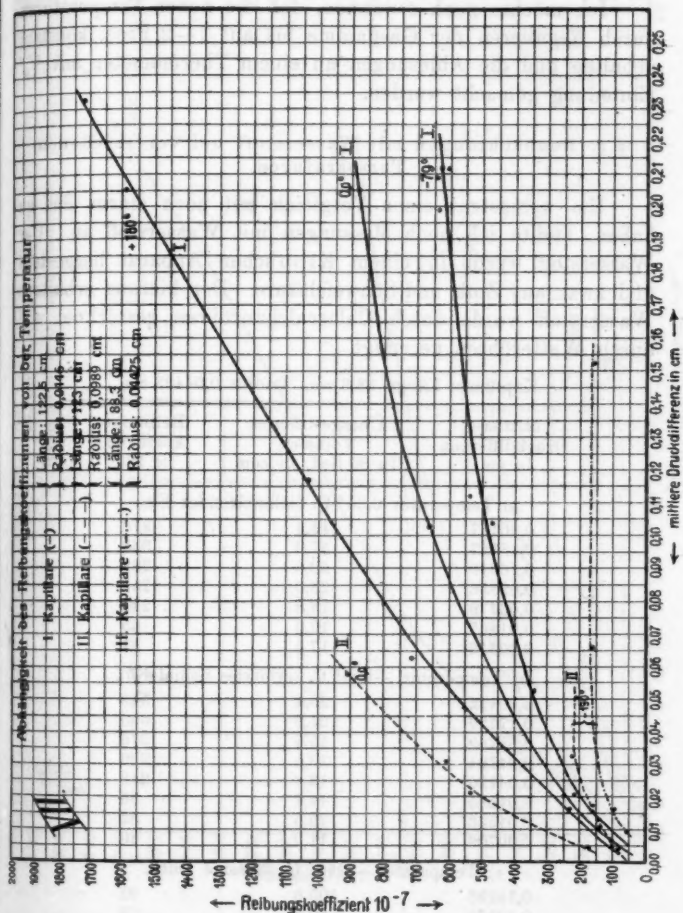
a) Temperatur +0,02° C. (schmelzendes Eis).

0,19050	17,1	757
0,10105	10,6	648
0,03042	7,5	275
0,01354	7,2	129

b) Temperatur -190° C. (flüssige Luft).

0,15357	63,1	165
0,06584	27,5	167
0,01602	11,2	97
0,00990	12,9	52

Die Tabellen sind in der Kurve VII zusammengestellt, man sieht hieraus, was schon früher experimentell als auch theoretisch nachgewiesen wurde, daß der Reibungskoeffizient von der Temperatur abhängig ist.



Bestelmeyer hat eine Formel aufgestellt, nach der die Reibungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen sich wie

die Quadratwurzeln der absoluten Temperaturen multipliziert mit einem Ausdruck, in dem die für ein Glas bestimmte Konstante eingeführt ist, verhalten sollen. Auch hier konnte ich keine Übereinstimmung bei den niederen Drucken konstatieren.

Ich möchte noch erwähnen, daß die hohen Temperaturen durch Regulieren der Gasflamme bis auf 1—2 Proz. konstant gehalten und die Ablesungen an einem Thermometer mit $\frac{1}{10}^{\circ}$ Einteilung gemacht wurden.

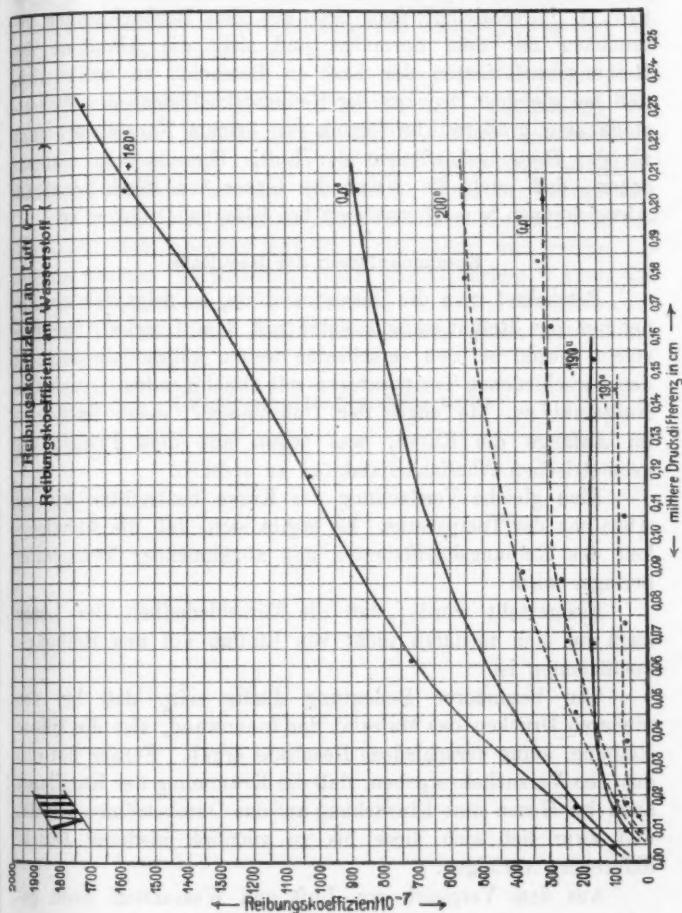
§ 5. Beobachtungen mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Um wenigstens einen Vergleich mit noch einem Gas zu haben, stellte ich noch Messungen mit Wasserstoff an. Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat hergestellt und zwar aus Zink und Schwefelsäure. Der hieraus erhaltene Wasserstoff wurde durch Chlorcalciumröhren getrocknet und durch Watteröhren gereinigt.

Kapillare: Länge 88,3 cm, Radius 0,04423 cm.

Mittlere Druckdifferenz in cm	Übergeströmtes Volumen in 30 Sek. in ccm	Reibungs- koeffizient $\times 10^{-7}$
a) Temperatur $0,05^{\circ}$ C. (schmelzendes Eis).		
0,20187	43,4	316
0,18127	37,0	333
0,16310	30,6	288
0,08356	23,0	253
0,06310	18,8	244
0,01867	19,6	65
0,00816	17,5	31
b) Temperatur $+200^{\circ}$ C. (erhitztes Schmieröl).		
0,20492	25,4	549
0,17729	21,9	550
0,08769	15,3	378
0,04194	13,5	226
0,04120	13,0	216
0,01585	12,7	96
0,01526	12,5	83
0,00703	11,9	40
c) Temperatur -190° C. (flüssige Luft).		
0,14296	105,6	92
0,10570	90,8	79
0,07430	70,8	72
0,03687	44,1	57
0,01399	25,3	38

Ich habe bei der hohen Temperatur in diesen Versuchen Schmieröl verwandt, da bei Anilin die Dämpfe sich nicht so rasch kondensierten und die Luft daher verunreinigten.



Die Tabellen der Wasserstoffbeobachtungen wurden ebenfalls in ein Koordinatensystem (Kurve VIII) eingetragen;

um den Vergleich mit Luft klar zu zeigen, habe ich in dieses System auch die Beobachtungen mit Luft bei denselben Temperaturen mit den gleichen Kapillaren eingetragen.

Der normale Reibungskoeffizient von Wasserstoff ist $875 \cdot 10^{-7}$; vergleicht man den aus den Beobachtungen gefundenen mit dem normalen und zieht die Abnahme des Reibungskoeffizienten der Luft in Betracht, so ergibt sich, daß bei gleichen Drucken der Reibungskoeffizient des Wasserstoffs eine größere Abweichung von seinem Normalwert zeigt als der Reibungskoeffizient der Luft. Hieraus mag man ersehen, daß auch die Natur des Gases von Einfluß auf die Abweichungen vom Normalwert bei höheren Drucken ist.

Zusammenfassen der Resultate.

Betrachtet man die Gesamtergebnisse, so zeigt sich ein Abnehmen des Reibungskoeffizienten mit dem Drucke. Derselbe strebt sowohl bei den verschiedenen weiten Röhren als auch bei den verschiedenen Temperaturen mit abnehmendem Druck dem Nullpunkt zu. Je enger der Durchmesser, desto flacher ist im Anfange die Kurve, was schon aus dem Prinzip des geometrischen Ähnlichkeitsfaktors zu ersehen.

Eine gleiche Verflachung der Kurve beobachten wir bei Abnahme der Temperatur. Es ergibt sich, daß die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten mit abnehmender Temperatur geringer wird.

Festgestellt wurde, daß die Verschiedenheit der Länge auch bei den niederen nicht von Einfluß auf den Reibungskoeffizienten ist.

Von besonderer Bedeutung dürfte sein, daß bei den niederen Drucken das Material der Innenwand, also die äußere Reibung, keine verschiedene Resultate ergab. Ferner hat sich aus den Versuchen ergeben, daß die Krümmung der Kapillaren auch bei Gasen eine Einwirkung auf das Durchströmen ausübt, und zwar ließ sich diese bis zu ziemlich niederen Druckdifferenzen verfolgen.

Aus dem Vergleich von Luft und Wasserstoff kann geschlossen werden, daß die Natur des Gases bei den Abweichungen des Reibungskoeffizienten von seinem Normalwerte bei den niederen Drucken ebenfalls eine Rolle spielt.

Die Resultate dürfen Anspruch bis zu 3—5 Proz. Genauigkeit haben, da die Beobachtungen sehr sorgfältig ausgeführt und etwaige Einflüsse, so gut es ging, ferngehalten wurden. Die Beobachtungsfehler dürfen auf die Ungenauigkeit des Querschnittes, Ablesungsfehler und Genauigkeitsgrenze der Manometer zurückzuführen sein.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimen Hofrates Prof. Dr. W. Wien unternommen und in der Zeit vom Oktober 1905 bis April 1908 im physikalischen Institut der Kgl. Universität Würzburg ausgeführt

Es sei mir hier gestattet, Hrn. Geheimen Hofrat Dr. Wien für seine stets überaus lebhafte Anteilnahme und reiche Anregung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch den Herren Privatdozenten Dr. Harms und Dr. Füchtbauer möchte ich an dieser Stelle für manchen guten Rat meinen besten Dank sagen.

(Eingegangen 18. September 1908.)

7. *Das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium;* *von H. Gerdien und R. Holm.*

Die Untersuchungen, über welche wir im folgenden berichten werden, wurden zu einer Zeit begonnen, da über das Spektrum des von den Kanalstrahlen in Helium ausgesandten Lichtes nur die Versuche von Hull¹⁾ vorlagen. Inzwischen ist von Hrn. Rau²⁾ die kurze Mitteilung veröffentlicht worden, daß es ihm gelungen sei, den Dopplereffekt bei Heliumkanalstrahlen zu beobachten. Ferner liegt von Hrn. Dorn³⁾ die Angabe vor, daß er an den Heliumlinien 5876, 4922, 4472, 4388, 4121?, 4026, 3965?, 3889 den Dopplereffekt beobachtet habe. Von Hrn. Stark⁴⁾ liegen einige nähere Mitteilungen über die Messungen von Hrn. Rau vor.

Es erscheint uns angesichts des vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht zwecklos, unsere den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchungen zu veröffentlichen, da sie in ihren Resultaten das bisher bekannte Tatsachenmaterial ergänzen und nach der experimentell-methodischen Seite hin einige Erfahrungen enthalten, deren Kenntnis in Anbetracht der nicht unerheblichen Schwierigkeiten, die bei der Herstellung spektral reinen Heliums und der Erzeugung von Kanalstrahlen für längere Dauer obwalten, vielleicht für andere Untersuchungen an Edelgasen von Wert ist. Viele Ergänzungen unserer Beobachtungen wären zwar naheliegend, wir sind indessen durch äußere Umstände verhindert, unsere Untersuchungen gemeinsam fortzusetzen.

Herstellung des Heliums. In einem Hartglaskolben von 500 ccm Inhalt wurden 150 g fein gepulverter Cleveit mit 100 g Wasser aufgeschlemmt; nachdem die Luft aus dem Kolben und den an diesen angeschlossenen Apparaten durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurde mit der Aufschließung

1) G. F. Hull, *Astrophys. Journ.* 25. p. 1. 1907.

2) P. Rau, *Physik. Zeitschr.* 8. p. 360. 1907.

3) E. Dorn, *Physik. Zeitschr.* 8. p. 589. 1907.

4) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 8. p. 397. 1907. Vgl. auch J. Stark, *Ann. d. Phys.* 26. p. 829. 1908 (Zusatz bei der Korrektur).

des Cleveits durch Zusatz von 225 g konzentrierter Schwefelsäure begonnen. Nach Ablauf der beim Zusatz von Schwefelsäure eintretenden Erwärmung wurde der Kolben auf dem Sandbade vorsichtig geheizt, bis nach 6 tägigem Erhitzen die Gasentwicklung merklich aufhörte. Das entwickelte Rohhelium wurde mittels eines Kohlendioxydstromes durch eine mit Eis gekühlte Wasserabscheidungsflasche, durch eine mit Chromsäure und drei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen hindurchgespült. Hinter den Waschflaschen war ein Manometer und ein ins Freie führender Quecksilberabschluß angebracht, durch welchen bei der Spülung des Apparates mit Kohlendioxyd der Austritt der verdrängten Luft erfolgte. Aus den Waschflaschen trat das Gas durch einen Quecksilberabschluß in ein Kalilaugegasometer ein, in welchem das Kohlendioxyd absorbiert wurde. Aus diesem Gasometer wurde das Rohhelium in Portionen von 40 ccm durch einen Quecksilberabschluß unter eine mit Quecksilber gefüllte pneumatische Wanne gedrückt, in der es über reiner Kalilauge unter Zusatz von überschüssigem Sauerstoff zwischen Platinelektroden gefunkt wurde, bis nach etwa 8 Stunden keine Volumverminderung mehr eintrat. Von hier wurde das Heliumsauerstoffgemisch durch einen mit Fett gedichteten Hahn in ein Quecksilbergasometer überführt und aus diesem in Portionen von 15 ccm unter ein über Quecksilber umgestülptes Hartglasröhrchen gedrückt, in welchem das Abbrennen des überschüssigen Sauerstoffs mit reinem Phosphor vorgenommen wurde. Das so gereinigte Helium wurde in einem Vorrats-Quecksilbergasometer aufgefangen. Alle beweglichen Teile an den Quecksilberabschlüssen und Gasometern waren unter Zwischenschaltung von Luftfallen angesetzt.

Der Vakuumapparat. Aus dem Vorratsgasometer trat das Helium durch drei mit Fett gedichtete, durch kurze Kapillaren miteinander verbundene Hähne in den Vakuumapparat ein. Hier erfolgte die Feintrocknung des Gases in einem 40 cm langen, 3 cm weiten Phosphorpentoxydgefäß, von diesem führten Rohrleitungen zu einem McLeod-Manometer, einer mit Aufgangsgasometer versehenen Töppler-Hagen-Pumpe, zu einem durch Hähne gegen den Vakuumapparat und die Atmosphäre abgeschlossenen Calciumofen und zu den Spektralröhren. Die

zu letzteren führende Rohrleitung enthielt ein durch Quecksilber gedichtetes und bewegtes Glasventil und ein aus zwei koaxialen Rohren bestehendes Kühlgefäß, das in seinem unteren Teile mit geglühter Kokosnußkernkohle beschickt und in flüssiger Luft gekühlt wurde.

Die beschriebene Anordnung ermöglichte es, das in den Vakuumapparat eingelassene Helium vor dem Eintritt in die Spektralröhren einer Feinreinigung zu unterwerfen und die während des Stromdurchganges frei werdenden Verunreinigungen ständig zu absorbieren.

Die Reinigung des Heliums versuchten wir zunächst mittels des kürzlich von Soddy¹⁾ angegebenen Verfahrens zu bewirken. Wir haben zunächst einen elektrisch geheizten Ofen benutzt, der ähnlich dem von Soddy beschriebenen eingerichtet war; es gelang uns aber nicht, ihn für den Betrieb bei sehr niedrigen Gasdrucken dauernd brauchbar zu machen. Besser bewährte sich die folgende Anordnung: Ein an einem Ende zugeschmolzenes Hartglasrohr von 18 mm lichter Weite war mittels eines mit Quecksilber gedichteten Schliffes an den Vakuumapparat angeschlossen und konnte in einem Gasofen geheizt werden. In diesem Rohr lag ein dickwandiges Reagenzrohr aus Hartglas, in dem einige Gramm metallischen Calciums in erbsengroßen Stücken untergebracht waren. Beim Erhitzen des Calciums auf diejenige Temperatur, bei welcher der Calciumdampf die zweiatomigen Gase bindet, tritt nämlich eine die Hartglaswand zerstörende Reaktion zwischen Metall und Glas ein, die es erforderlich macht, das äußere geheizte Rohr, das bei heller Rotglut den Atmosphärendruck auszuhalten hat, vor der unmittelbaren Berührung mit dem glühenden Calcium zu schützen. Bevor man den Calciumofen zur Reinigung des Heliums verwenden kann, muß er im Vakuum solange auf heller Rotglut gehalten werden, bis die anfängliche Gasentwicklung der absorbierenden Wirkung Platz macht. Wir haben den Calciumofen bei einigen Versuchen mit Erfolg zur Reinigung des Heliums benutzt; er beseitigt bei etwa 700° leicht und sicher die als spektrale Verunreinigungen so äußerst lästigen Spuren von Wasserstoff

1) F. Soddy, Proc. Roy. Soc. (A) 78. p. 429. 1906.

und Stickstoff. Er erfordert aber eine sehr sorgfältige Überwachung; insbesondere darf eine erhebliche Überschreitung der Temperatur von 700° nicht vorkommen, da dann die Hartglasröhre eingedrückt werden kann und die Zersetzung der Calciumwasserstoffverbindung eintritt.

Weit bequemer und sehr vollständig erwies sich die Reinigung des Heliums durch in flüssiger Luft gekühlte Kokosnußkernkohle, die wir bei den weiteren Versuchen ausschließlich verwendet haben; zum Zurückhalten der Quecksilber- und Fettdämpfe ist das Kühlgefäß ohnehin notwendig, die gekühlte Kohlefüllung beseitigt sicher die Spuren von Wasserstoff und Stickstoff bis zum völligen Verschwinden ihres Spektrums in den Kanalstrahlen auch bei großer Stromdichte in der Entladungsröhre.

Vor dem Einlassen des Heliums in den Vakuumapparat wurden die Kanalstrahlenröhre, das Kühlgefäß und die meisten Verbindungsrohre bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf etwa 200° geheizt. Die Heizung geschah durch elektrischen Strom in einem Konstantendraht von 0,4 mm Dicke, der um die Apparate gewickelt war; der Heizdraht war nach innen und außen durch eine einfache Lage Asbestpapier isoliert.

Die Kanalstrahlenröhren. Als Stromgefäß zur Erzeugung der Kanalstrahlen benutzten wir zunächst eine Glasröhre (von E. Gundelach in Gehlberg) von 60 mm lichter Weite mit Aluminiumplattenelektroden. Die Kathode war ähnlich wie bei den von Hrn. Stark benutzten Röhren mit möglichst

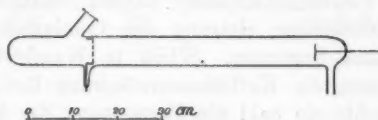


Fig. 1.

vielen Bohrungen von 0,5 und 1,0 mm Weite versehen. Dicht hinter der Kathode setzte schräg nach rückwärts (in der Fortschreitungsrichtung der Kanalstrahlen gerechnet) unter einem Winkel von rund 47° gegen die Achse der Röhre ein 20 mm weiter, kurzer Rohrstützen an, auf dessen eben abgeschliffenem Ende ein Quarzfenster mit Siegelack aufgekittet war (vgl. Fig. 1).

Durch dieses Fenster konnte das Spaltrohr des Spektrographen schräg von rückwärts auf das Licht der Kanalstrahlen gerichtet werden. Die Anordnung ist insofern vorteilhaft, als die Siegelackkittung nicht von den Kanalstrahlen getroffen wird, wie bei den für Messung im Ultraviolett eingerichteten Röhren, bei welchen die Kanalstrahlen auf den Spalt zulaufen. Treffen die Kanalstrahlen — auch die diffus reflektierten — auf die Siegelackkittung, so ist eine Verunreinigung des Füllgases und eine Trübung des Quarzfensters auf die Dauer nicht zu vermeiden.

Die Röhre wurde zunächst unter äußerer Heizung mit Wasserstoff gespült und die Spülung unter Stromdurchgang fortgesetzt, bis die Farbe der Kanalstrahlen in reines Rot überging. Dann wurden mit der Wasserstofffüllung zwei Aufnahmen des Dopplereffektes an Kanalstrahlen gemacht, die lediglich zur Justierung des Spektralapparates und zur vorläufigen Orientierung über die erforderlichen Expositionszeiten dienten. Über die Resultate dieser vorläufigen Aufnahmen wird unten kurz berichtet. Dann wurde unter Heizung des ganzen Apparates so weit als möglich evakuiert und mehrmals mit Helium gespült. Die Spülung mit Helium wurde unter Stromdurchgang (durchlöcherter Elektrode stets Kathode) 15 Stunden fortgesetzt, bis mittels eines Browningschen Taschenspektroskops im Lichte der Kanalstrahlen die Wasserstofflinien nur noch sehr schwach neben den Heliumlinien sichtbar waren. Gleichzeitig war der Calciumofen in Betrieb. Sobald die Linie H_{α} im Taschenspektroskop nahezu verschwunden war, wurde unter dauernder Heizung des Calciumofens mit der Spektralaufnahme begonnen. Schon in Wasserstoff war bei Dauerausstellungen die Kathodenzerstäubung lästig geworden, in Helium machte sie bald die Fortsetzung der Arbeit in der bisher geplanten Weise unmöglich. Die Zerstäubung der Aluminiumkathode war in Helium so stark, daß sich nach einigen Stunden auf der Glaswand vor der Kathode eine metallisch leitende Schicht ausbildete, die sich auf das Potential der negativen Glimmschicht aufzuladen schien. Sie war von der Kathode durch einen fast niederschlagsfreien schmalen Streifen getrennt, der sie von dieser isolierte. Über diesen Streifen schienen bei fortschreitender Zerstäubung der

Kathode lokale Entladungen hinwegzugehen, die eine starke Erwärmung des Glases in der Nähe der Kathode bewirkten. Schließlich wurde die Röhre (nach 3,7 Stunden Expositionszeit) durch einen dicht vor der Kathode umlaufenden Sprung unbrauchbar. Während des Stromdurchganges in Helium war eine Abnahme der Wasserstoffabgabe durch die Aluminiumkathode nicht zu bemerken. Diese Beobachtung im Verein mit der so überaus störenden Größe der Zerstäubung der Aluminiumkathode in Helium veranlaßte uns, für die weiteren Versuche eine Platinkathode zu verwenden. Um von den störenden Einwirkungen des zerstäubten Metallniederschlages möglichst frei zu werden, versuchten wir eine Form des Stromgefäßes zu erhalten, bei der die Metallschicht sich in der Ebene der Kathode niederschlagen mußte. Die Herstellung einer zweckentsprechenden Röhre aus Glas stieß auf unüberwindliche Schwierigkeiten; der größeren Widerstandsfähigkeit halber wurde die Röhre schließlich ganz aus Quarzglas hergestellt (von der Firma W. C. Heraeus in Hanau). Da die Röhre weder durch die Kathodenzerstäubung noch durch sehr starke Strombelastung in hohem Vakuum merklich an Brauchbarkeit eingebüßt hat, können wir ihre Verwendung für Arbeiten mit Kanalstrahlen in Edelgasen empfehlen.

Die Konstruktion der Röhre war folgende: ein zylindrisches Rohr von 30 mm Weite (vgl. Fig. 2) und etwa 1 mm Wandstärke

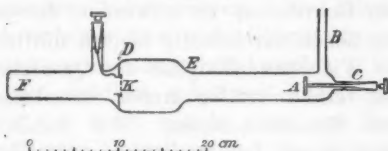


Fig. 2.

war bei *B* mit einem Rohrstutzen zum Ankitten an den Vakuumapparat versehen und hatte bei *C* einen zweiten Rohrstutzen, in welchem ein Stift aus Nickelstahl mit konischem Schliff befestigt und luftdicht eingekittet war. Auf dem Ende des Stiftes war die Anode *A* aus 2 mm starkem Aluminiumblech aufgeschraubt. Bei *E* erweiterte sich die Röhre bis auf 60 mm lichte Weite, die Erweiterung wurde bei *D* durch ein

ebenes Diaphragma abgeschlossen, hinter welchem sich die Röhre wieder mit 30 mm lichter Weite fortsetzte. Bei F war sie durch eine ebene Wand abgeschlossen. In die 17 mm weite Öffnung des Diaphragmas D war von der Seite der Erweiterung her eine ebene Platinkathode K von 1 mm Dicke, 19 mm Durchmesser, mit aufgeschweißtem Ring von 2 mm Höhe und 17 mm äußerem Durchmesser eingepaßt, die mit 1,0 mm weiten Bohrungen versehen und hinter dem Diaphragma durch einen angeschweißten, 1,0 mm dicken Platindraht und einen eingeschliffenen und eingekitteten Nickelstahlstift nach außen abgeleitet war. Bei hohen Drucken verläuft das Kanalstrahlenbündel hinter der Kathode noch stark diffus, erreicht aber erst der Dunkelraum eine Länge von einigen Zentimetern, so treten durch die Löcher der Kathode parallele Kanalstrahlenbündel aus. Die Zerstäubungsniederschläge bedecken sehr bald die Wand des ebenen Diaphragmas und der Erweiterung. Bei starker Strombelastung und niedrigen Drucken zeigt sich bald auch in dem engen Rohr vor der Anode und auf kurze Strecken hinter der Kathode ein Niederschlag. Dieser nahm uns die Möglichkeit, länger dauernde Queraufnahmen zu machen. (Anm.: Für Versuche, bei denen das Spektrum der Kanalstrahlen senkrecht zur Fortschrittrichtung dicht hinter der Kathode aufgenommen werden soll, empfehlen wir, hinter dem Diaphragma seitlich einen einige Zentimeter langen, durch eine plane Wand abgeschlossenen Rohrstutzen zu verwenden, dessen Ende auch bei Dauereexpositionen durchsichtig bleiben dürfte.)

Die große Widerstandsfähigkeit des Quarzglasess gestattet die Anwendung verhältnismäßig großer Strombelastungen und damit kürzerer Expositionszeiten. Wir haben die Röhre stundenlang mit einem Induktorium von 40 cm Schlagweite bei niedrigem Druck so stark belastet, daß die Platinkathode rot glühte, eine weitere Steigerung der Belastung wurde nur dadurch verhindert, daß gleichzeitig die Aluminiumanode unter der Wirkung der Kathodenstrahlen sich bis zum Schmelzen erhitzte. Dabei war das Quarzrohr in der Nachbarschaft der Anode mit Dochtfäden umwickelt, die durch darauf tropfendes Wasser kühl gehalten wurden. (Anm.: Etwas stärkere Belastungen würden sich bei Verwendung einer geeignet gestalteten Platinanode erreichen lassen.) Die Verwendung von

Platin statt Aluminium als Elektrodenmetall empfiehlt sich auch wegen der erheblich geringeren Gasabgabe des Platins, die nach mehrstündigem Stromdurchgang merklich zu verschwinden scheint. Die Aluminiumanode schien allerdings insofern von Vorteil zu sein, als sie bei Rotglut Wasserstoff und Stickstoff zu binden schien. Wie wir es erwartet hatten, wurde die Gasabgabe der Platinkathode bald verschwindend klein.

Die Quarzröhre wurde nach dem Evakuieren und mehrtägigen Heizen ohne vorhergehende Spülung mit einem anderen Gase sogleich mit Helium gespült und 2 Tage bei hohem Druck mit Strom betrieben. Während der Dauerexpositionen mußte, um die Elektrodenspannung konstant zu halten, häufig Helium in kleinen Quantitäten eingelassen werden, da durch den Stromdurchgang dauernd Helium verbraucht wurde.

Spektrographen. An Spektralapparaten standen uns ein Prismenspektrograph und ein von Hrn. C. Runge dem hiesigen Institut leihweise überlassenes Rowlandsches Konkavgitter zur Verfügung, die beide früher von Hrn. Stark¹⁾ benutzt und beschrieben worden sind. Das Gitter verwandten wir in einer etwas veränderten Aufstellung, so daß wir die Spektren 1. und 2. Ordnung bis zu $\lambda = 5900 \text{ \AA.-E.}$ photographieren konnten. In dem Prismenspektrographen kamen Perutz-Perorthoplaten (Grünsiegel), in dem Gitterspektrographen Eastman-Rollfilms zur Verwendung. Die Ausmessung der Spektrogramme wurde mittels Komparators vorgenommen. Die Films wurden zu diesem Zweck zwischen zwei plane Glasplatten gelegt, die mit geringem Druck zusammengepreßt wurden. Bei den Aufnahmen mit der aus Glas gefertigten Kanalstrahlenröhre beleuchteten wir den Spalt mittels einer um ihre Brennweite vom Spalt entfernten Quarzlinse; bei den Aufnahmen mit der Quarzröhre wurde der Spalt möglichst nahe an die Röhrenwand herangebracht. Die Güte der Einstellung wurde zwischen den Aufnahmen des Kanalstrahlenlichtes mehrfach durch Aufnahmen des Eisenfunkenspektrums kontrolliert.

Die geringe Intensität des untersuchten Lichtes und die verhältnismäßig geringe Lichtstärke der uns zur Verfügung stehenden Spektrographen zwangen uns dazu, verhältnismäßig

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 493. 1905; 21. p. 409. 1906.

lange Expositionszeiten zu verwenden; es wurde daher auf erschütterungsfreie Aufstellung und Temperaturkonstanz der Spektrographen besondere Sorgfalt verwandt.

Elektrodenspannung und Kathodenfall. Zur Erzeugung der Elektrodenspannungen unter 8000 Volt benutzten wir die Hochspannungsakkumulatorenbatterien und die Hochspannungsdynamo des Institutes, höhere Spannungen wurden mittels eines 40 cm-Induktors mit Quecksilberstrahlunterbrecher erzeugt. Die Elektrodenspannung wurde im ersten Falle mittels Braunschens Elektrometers gemessen; der Kathodenfall wurde daraus bestimmt, indem für die Spannung an der positiven Lichtsäule Werte in Abzug gebracht wurden, die der eine von uns (Holm) durch besondere Messungen ermittelt hatte. Bei Verwendung des Induktors wurden die Elektrodenspannungen mittels parallel geschalteter Funkenstrecke geschätzt; in Anbetracht der Ungenauigkeit dieser Messung wurde keine besondere Korrektion für die Differenz von Elektrodenspannung und Kathodenfall angebracht.

Resultate. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Versuchsbedingungen, die unseren Messungen zugrunde liegen.

Tabelle 1.

Aufnahme	Gas	Kathodenfall in Volt	Druck in mm Hg	Expositions- zeit in Std.	Stromst. in Milliamp.	Bemerkungen
1	H ₂	3850 ± 50 ²⁾	0,06	14,5	5—10	Gitter, Glasröhre
2	H ₂	6200 ± 500	0,05	42	5	schräg von hinten
3	He	6020 ± 300	—	3,7	6	
4	"	50000 ± 10000	0,046	1,4	—	Gitter, Quarzröhre
5	"	3350 ± 50	0,25	24	2	parallel
6	"	320 ± 50	15,4	24	16,5	
7	"	4620 ± 20	0,32	52	0,3	Prismenspektrogr.
8	"	62000 ± 8000	0,05	3,5	groß	Quarzröhre, parall.
9	"	80000 ± 15000	0,06	38	klein	
10	"	60000 ± 15000	0,06	23,5	"	

1) Teils nach A. Heydweiller, Winkelmanns Handbuch. d. Phys. 4. p. 541, teils nach D'Armagat, La bobine d'induction.

2) Die Fehlerzahlen geben die Änderungen des Kathodenfalles infolge der Druckschwankungen an.

Wegen des Winkels zwischen Spaltrohr und Strahlenrichtung sind die bei den Aufnahmen 1—3 gemessenen Dopplerschen Verschiebungen mit 1,464 zu multiplizieren, um sie mit den bei 4—10 gemessenen vergleichbar zu machen.

Aus Fig. 3 sind die bei der Ausmessung der Schwärzungsverteilung berücksichtigten Punkte mit ihren in den folgenden Tabellen gebrauchten Bezeichnungen zu entnehmen, die Abszissen stellen die Wellenlängen in Ångströmschen Einheiten dar, die Ordinaten geben ein *qualitatives* Maß für die Schwärzung, sie lassen keinen Schluß auf die quantitative Verteilung der

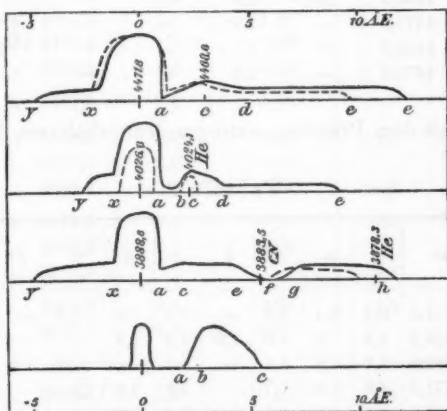


Fig. 3.

Lichtintensität auf die verschiedenen Wellenlängenbereiche zu — z. B. sind die Maxima der Schwärzung bei der ruhenden Intensität der drei gemessenen Heliumlinien 10—30fach überexponiert. Die Aufnahmen 5 und 6 zeigen keinen Dopplereffekt, bei Aufnahme 7 ist die der verschobenen Intensität entsprechende Schwärzung so gering, daß die Ausmessung nicht möglich war. Die mit dem Gitterspektrographen erhaltenen Messungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Aufnahme	Linie	Erste Ordnung			Zweite Ordnung		
		a	b	c	a	b	c
1	H ₂ 4861,5	1,8	3,1	4,2	1,7	2,7	4,0
	H ₂ 4340,7	1,7	2,8	4,0	1,7	2,5	3,6
	H ₂ 4101,9	1,7	2,4	3,5	1,5	2,2	3,3
	H ₂ 3970,3	—	—	—	—	2,2	—
2	H ₂ 4861,5	1,9	3,4	6,0	2,1	3,3	5,3
	H ₂ 4340,7	1,9	3,2	5,2	2,0	3,1	4,8
	H ₂ 4101,9	2,1	—	4,7	2,0	3,2	4,7
3	H ₂ 4861,5	2,0	3,5	6,9	—	—	—
	He 4471,6	—	1,9 ¹⁾	—	—	1,7 ¹⁾	2,4 ¹⁾
	He 3888,8	—	1,7 ¹⁾	—	—	1,6 ¹⁾	2,2 ¹⁾
4	He 4471,6	—	2,2	—	—	—	2,5

Die mit dem Prismenspektrographen erhaltenen Messungen sind:

Tabelle 3.

Aufnahme	Linie	y	x	a	b	c	d	e	f	g	h
8	He 4471,6	3,4	2,4	1,5	—	3,1	3,9	13,9	—	—	—
	He 4026,3	2,6	1,3	1,0	1,9	2,6	3,5	—	—	—	—
	He 3888,8	5,2	1,6	1,1	—	—	—	4,6	5,4	7,6	10,2
9	He 4471,6	4,8	1,6	1,1	—	3,2	4,5	12,1	—	—	—
	He 4026,3	2,6	1,2	1,0	1,9	2,3	3,7	9,0	—	—	—
	He 3888,8	4,1	1,3	0,85	—	2,0	—	4,5	5,6	7,4	10,7
10	He 4471,6	4,9	2,0	1,3	—	2,8	—	9,5	—	—	—
	He 4026,3	—	0,8	0,7	—	2,2	—	—	—	—	—
	He 3888,8	4,8	1,1	1,0	—	—	—	4,4	—	6,0	9,5

In Tab. 4 sind die der maximalen Schwärzung entsprechenden Verschiebungen sowie die maximalen Verschiebungen ($\Delta\lambda$) und dieselben reduziert auf die Wellenlängeneinheit und einen frei durchlaufenen Kathodenfall von 10000 Volt multipliziert mit 1000 gegeben ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^3$ red.).

1) Wegen zu kleiner Schwärzung unsichere Messungen.

Tabelle 4.

Aufnahme	Linie	Maximalschwärzung		Maximalverschiebung	
		$\Delta\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^3$ red.	$\Delta\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^3$ red.
1	H ₂ 4861,5	2,8	1,41	4,1	2
	" 4340,7	2,6	1,43	3,8	2,1
	" 4101,9	2,3	1,34	3,4	2
	" 3970,3	2,2	1,31		
2	" 4861,5	3,25	1,26	5,6	2,15
	" 4340,7	3,15	1,35	5,0	2,15
	" 4101,9	3,2	1,45	4,7	2,1
3	" 4861,5	3,5	1,36		
	He 4471,6	1,?	0,4?		
	" 3888,8	1,6	0,78		
4	" 4471,6	2,2	0,22		
8	" 4471,6	3,1	0,28	13,9	1,24
	" 4026,3	2,6	0,26		
	" 3888,8			10,2	1,05
9	" 4471,6	3,2	0,25	12,1	0,96
	" 4026,3	2,8	0,25	9	0,80
	" 3888,8			10,7	0,95
10	" 4471,6	2,8	0,26	9,5	0,98
	" 4026,3	2,2	0,22		
	Mitte der ersten			der zweiten bew. Schw.	
8	" 3888,8	2,6	0,27	8,9	0,92
9	" "	2,7	0,25	9,1	0,82
10	" "	2,5	0,26	8,0	0,85

Diskussion der Resultate. Als erstes qualitatives Resultat unserer Messungen an den Kanalstrahlen in Helium ist zu nennen, daß wir den Dopplereffekt nur bei den drei Linien 4471,6, 4026,3 und 3888,8 finden konnten; die verhältnismäßig geringe Lichtstärke unserer Spektrographen hat es vermutlich unmöglich gemacht, ihn bei anderen Heliumlinien in meßbarer Intensität zu erhalten. Sehr auffällig ist ferner der zweite Umstand, daß die bewegte Intensität bei Helium erst bei weit höheren Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen merklich wird, als dies etwa bei Wasserstoff der Fall ist. Bei 4620 Volt

Kathodenfall haben wir trotz 52 stündiger Exposition mit dem Prismenspektrographen nur schwache Andeutungen einer bewegten Intensität erhalten; bei höherem Kathodenfall wächst dann die bewegte Intensität schnell zu merklichen Werten an, so daß wir bei 3,5 stündiger Exposition und 62000 Volt Kathodenfall bereits gut ausmeßbare Photogramme erhielten. Höherwertige Ionen, die schon bei geringen Kathodenfällen merkliche Dopplersche Verschiebungen hätten ergeben müssen, scheinen nicht vorzukommen, wenigstens zeigen die Aufnahmen 6 und 5 mit 320 bzw. 3350 Volt Kathodenfall und 24 stündiger Expositionszeit keine Spur eines Dopplerstreifens.

Auffällig ist drittens der geringe Bruchteil, der selbst bei hohen Kanalstrahlengeschwindigkeiten auf die bewegte Intensität im Vergleich zur ruhenden Intensität entfällt. Während bei rund 4000 Volt Kathodenfall in Wasserstoff die maximalen Intensitäten der ruhenden und der bewegten Linie etwa einander gleich sind, verhalten sie sich bei rund 60000 Volt in Helium etwa wie 100:1.

Viertens ist der Typus der Dopplerschen Zerlegung bei Helium ein ganz anderer als etwa bei Wasserstoff. Bei diesem zeigt die ruhende Intensität ein nach beiden Seiten schnell abfallendes Maximum, die bewegte Intensität bei mittleren Geschwindigkeiten ein nach innen ziemlich steil, nach außen etwas flacher abfallendes Maximum; zwischen beiden liegt eine charakteristische Lücke. Bei den Linien der Kanalstrahlen in Helium ist zunächst auffällig der merkliche Bruchteil der Intensität, der bei Strahlen, die auf den Spalt zu laufen, auf Strahlen der entgegengesetzten Richtung entfällt, der also offenbar reflektierten Kanalstrahlen angehört. Ob diese Reflexion an den Gasatomen selbst oder erst an der Wand der Kanalstrahlenröhre stattfindet, kann aus unseren Beobachtungen nicht entschieden werden; dem Augenschein nach ist es wahrscheinlich, daß die Reflexionen im Innern des Gasraumes eine Rolle spielen, denn bei gleichen Kathodenfällen werden die Kanalstrahlen in Helium erheblich stärker diffus zerstreut als etwa diejenigen in Wasserstoff. Die im Sinne der Kanalstrahlenrichtung verschobenen Dopplerstreifen zeigen bei den drei beobachteten Heliumlinien einen bemerkenswert flach ausgebreiteten Verlauf. Dieser wird bei der zur ersten Haupt-

serie gehörigen Linie 3888,8 durch ein deutliches Minimum unterbrochen. (Die näher nach der ruhenden Linie gelegene bewegte Intensität kann nicht durch die CN-Bandenkante 3883,5 vorgetäuscht sein, welche vielmehr nahezu in das Minimum des Dopplerstreifens fallen würde; übrigens ist auf keinem unserer mit dem Quarzrohre aufgenommenen Spektrogramme eine fremde, nicht zum Heliumspektrum gehörige Linie vorhanden!) Bei den Linien 4471,6 und 4026,3 folgt auf die ruhende Intensität zunächst ein schwach ausgeprägtes Minimum dann ein Maximum, das bei 4026,3 offenbar durch die schwache Heliumlinie 4024,1, die sich der bewegten Intensität superponiert, etwas stärker hervorgehoben wird, als bei der Linie 4471,6, welche der gleichen, zur ersten Hauptserie zugeordneten ersten Nebenserie angehört. Nach größeren Geschwindigkeiten hin folgt dann bei beiden Linien ein flacher Dopplerstreifen. Der Typus des Dopplerstreifens ist also bei der zur ersten Hauptserie gehörenden Linie 3888,8 ein merklich anderer als bei den zu der dieser zugeordneten ersten Nebenserie gehörigen Linien 4471,6 und 4026,3.

Berechnet man aus den beobachteten Dopplerschen Verschiebungen und den Kathodenfällen die spezifischen Ladungen der in den Kanalstrahlen bewegten positiven Heliumionen unter der Annahme, daß die von ihnen erworbene Geschwindigkeit das genaue Äquivalent der bei freiem Durchlaufen des ganzen Kathodenfalles zugeführten Energie darstellt, so ergeben sich zunächst für die maximalen Verschiebungen die folgenden Werte: bei 4471,6 im Mittel aus den Messungen an Aufnahme 8, 9, 10: $e/m = 470$, bei 4026,3 aus Aufnahme 9: 290, bei 3888,8 im Mittel aus den Messungen an Aufnahme 8, 9, 10: 410. Für die den maximalen Schwärzungen entsprechenden Verschiebungen ergeben sich analog die folgenden Werte der spezifischen Ladung: bei 4471,6 im Mittel aus den Messungen an Aufnahme 8, 9, 10: 31, bei 4026,3 entsprechend: 26 und bei 3888,8 aus den Aufnahmen 8, 9, 10: 31.

Legt man den Heliumionen die gleiche Ladung bei wie den Wasserstoffionen, so ergibt sich aus den gefundenen Maximalverschiebungen, daß ihre Massen zwischen dem 20 bis 35 fachen Betrage der Masse des Wasserstoffions liegen würden. Es würde sich nach dieser Auffassung also um Konglomerate

von wenigstens 5 Heliumatomen handeln. Wir sind jedoch geneigt anzunehmen, daß ein Umstand, der schon bei Wasserstoffkanalstrahlen die Berechnung der spezifischen Ladung erschwert, bei Helium noch erheblich stärker ins Gewicht fallen dürfte: nämlich der erhebliche Geschwindigkeitsverlust, den die positiven Ionen bei den Zusammenstößen mit den neutralen Molekülen erleiden. Die positiven Ionen haben hinter der Kathode wahrscheinlich nur einen Bruchteil der Geschwindigkeit, der ihnen nach Durchlaufen des Kathodenfalles zukommen würde; dieser Bruchteil ist bei Helium vermutlich kleiner als bei Wasserstoff, da bei Helium die entsprechenden Kanalstrahlengeschwindigkeiten schon bei höheren Gasdrücken erreicht werden.

Nach unseren Messungen scheint die spezifische Ladung des Trägers der Linie 3888,8 von der gleichen Größenordnung zu sein wie diejenige des Trägers von 4471,6 und 4026,3, deren Träger offenbar identisch sind.

Unsere Messungen an den Linien des Wasserstoffs stehen in Übereinstimmung mit denjenigen der Herren Stark und Paschen (Streif II).

Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Riecke, dem Direktor des Physikalischen Instituts, Abt. für Exp.-Physik, sind wir für die Förderung, die er unserer Arbeit zuteil werden ließ, zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Physik. Institut d. Univ., Abt. f. Exp.-Physik,
Ende April 1908.

(Eingegangen 14. September 1908.)

8. *Thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten; von Emil Podszus.*

(Auszug aus der Berliner Dissertation des Verfassers.)

Geschichtliches.

Thermoelektrische Kräfte von Elektrolyten gegen Elektrolyte sind schon mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Der erste, der derartige Versuche anstellte, war wohl Nobili¹⁾, der nur die qualitative Seite beachtete. Eine eingehendere Behandlung fanden dann die Erscheinungen bei Wild²⁾, der die Flüssigkeiten vorsichtig übereinanderschichtete und an den Berührungsstellen erwärmte und mit dieser Methode einige Gesetzmäßigkeiten fand. Die auftretenden Kräfte waren nahezu der Temperaturdifferenz proportional und nahmen mit fortschreitender Diffusion ab. Dieses wurde von Becquerel³⁾ bestätigt. Die Methode von Wild wurde weiter von Donle ausgearbeitet⁴⁾, der sich besonders auf die Untersuchung von Sulfaten und Chloriden beschränkte. Er benutzte zum Teil die Methode von Wild, zum Teil eine besondere, bei der die Flüssigkeiten durch Kapillarrohre miteinander in Verbindung gebracht wurden. Die Resultate stimmten im wesentlichen mit denen von Wild überein. Eine Anzahl Chloride konnten der Größe der auftretenden Thermokräfte gemäß in eine Reihe geordnet werden, derart, daß der Strom stets von dem linksstehenden Salz zu dem rechtsstehenden floß. Weitere Untersuchungen stellte dann Bagard⁵⁾ an, der die Umkehr der thermoelektrischen Kraft auch bei Elektrolyten zeigte. Ebenso

1) L. Nobili, vgl. G. Wiedemann, *Galvanismus* 2. p. 317. 2. Aufl.

2) H. Wild, *Pogg. Ann.* 103. p. 353. 1858.

3) H. Becquerel, *Ann. de chim. et de phys.* 8. p. 389. 1866.

4) W. Donle, *Wied. Ann.* 28. p. 574. 1886.

5) H. L. Bagard, *Compt. rend.* 116. p. 27. 1893; *Ann. de chim. et de phys.* 3. p. 83. 1894.

gelang es, die Erscheinungen des Peltier- und Thomsoneffektes in ihren Grundzügen nachzuweisen.¹⁾

Alle diese Untersuchungen waren bei relativ konzentrierten Lösungen angestellt. Da bedeutete es einen wesentlichen Fortschritt für die Erkenntnis der Vorgänge in ungleich temperierten Lösungen, als Duane²⁾, auf Anregung von Nernst, der zum ersten Male eine Theorie dafür aufstellte und experimentell prüfte³⁾, verdünnte Lösungen (0,1—0,01 norm.) in äquivalenten Konzentrationen bei seinen Versuchen anwandte und damit einen Vergleich mit der von Nernst³⁾ aufgestellten und von Planck⁴⁾ mathematisch weiter ausgebauten Theorie für die Elektrizitätserregung in Elektrolyten ermöglichte. Die Lösungen befanden sich in heberförmigen Röhren und waren an feinen Öffnungen direkt miteinander in Berührung. Seine Untersuchungen ergaben eine vollständige Übereinstimmung mit der Theorie für Konzentrationselemente, jedoch zunächst eine bedeutende Abweichung für die elektromotorischen Kräfte, die bei verschiedenartigen Lösungen gleicher Konzentration auftraten, wenn man für die Berechnung nur Kräfte an den Berührungsstellen in Ansatz brachte. Die Werte waren meist zehnmal so groß als die berechneten. Das ließ vermuten, daß längs des Temperaturgefälles noch andere Kräfte wirken müßten, wie sie schon von Nernst⁵⁾ vorausgesagt waren, die zu den auftretenden osmotischen Druckkräften hinzukommen und eine Potentialdifferenz an den Enden einer ungleich temperierten Lösung hervorrufen. Die Untersuchung von Duane erstreckte sich nur auf einige Säuren und Salze in gegenseitiger Verbindung. Daher erschien es nicht ohne Interesse, die Untersuchung weiter auszudehnen, insbesondere auf Salze ähnlicher chemischer Beschaffenheit untereinander, um mit veränderter Methode vielleicht etwas zur Aufklärung der wirkenden Kräfte beitragen zu können.

1) Schultz-Schellack, Pogg. Ann. 130. p. 467. 1867; 141. p. 469. 1870; J. L. Hoorweg, Wied. Ann. 9. p. 573. 1880.

2) W. Duane, Wied. Ann. 65. p. 375. 1898.

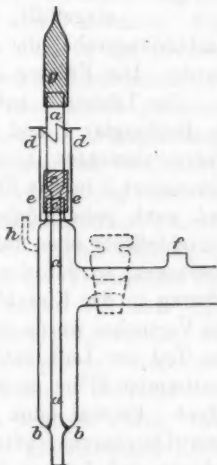
3) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 129. 1889.

4) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161; 40. p. 561. 1890; 44. p. 385. 1891.

5) W. Nernst, Vortrag, gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher 1896. Beilage zu Wied. Ann. 58. 1896.

Apparatur.

Das Thermoelement, das zur Aufnahme der Lösung dienen soll, mußte es ermöglichen, die Potentialdifferenz sofort nach Beginn der Diffusion zu beobachten, und mußte außerdem leicht zu füllen sein, damit bei jedem Versuch frische Lösung benutzt werden konnte. Zu dem Zwecke wurde ein $1\frac{1}{2}$ cm weites H-förmiges Glasrohr benutzt, dessen eine Hälfte Fig. 1 darstellt. Die Länge der Schenkel betrug 8 cm, die des Mittelrohres 14 cm. Die beiden Schenkel waren vollkommen gleich gebaut. An dieselben waren unten zwei engere Röhren angesetzt von $2\frac{1}{2}$ cm Länge und 0,5 cm Durchmesser. In jedes Schenkelrohr konnte ein zweites Glasrohr *a* von oben eingeführt werden, das denselben Durchmesser wie die Ansätze besaß, und das bis an die Zusammenschmelzstelle des weiten und engen Rohres (*b*) reichte. Dort befand sich ein Schliff im Innern des Rohres, der so gut abschloß, daß eine in das H-Rohr eingefüllte Lösung nur hinausfließen konnte, wenn das Einführungsrohr *a* gehoben wurde. Diese Ausflußstelle bildete die Berührungsstelle der beiden Lösungen, sobald das Rohr in eine zweite Flüssigkeit getaucht wurde. An das obere Ende des eingeführten Rohres war ein weiteres Rohr angeschmolzen, so daß es möglich wurde, über dieses und das verengerte obere Ende *c* des Schenkels einen Gummischlauch zu ziehen, wodurch ein vollständig luftdichter Abschluß des Innenraumes erreicht und damit das Ausfließen der eingeschlossenen Lösung beim Öffnen der „Lötstelle“ verhindert wurde, so daß nur eine Berührung der beiden Lösungen eintreten konnte. Durch Dehnen des Gummischlauches bei *c* konnte eine beliebig weite Öffnung der Lötstelle hervorgerufen werden. Um diese nun besser zu regulieren und gleich groß zu erhalten, waren an dem oberen



ca. $\frac{1}{3}$ nat. Größe.
Fig. 1.

Ende des Einführungsrohres zwei Vorsprünge *d* angebracht, die sich auf den verbreiterten Kantenflächen eines auf der oberen Seite zur Hälfte in entgegengesetzter Weise abgeschnittenen Metallrohres (*e*) stützten, das leicht beweglich darüber gezogen war (Fig. 2). Beim Drehen des Metallrohres wanderten dann die Vorsprünge auf den schrägen Flächen empor, und zugleich wurde damit das Einschlußrohr emporgehoben, und die Lösungen traten in Berührung. In dieses Thermoelement wurde dann die Lösung II

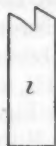


Fig. 2.

eingefüllt, und zwar durch eine Öffnung *f* in dem Verbindungsrohr, die durch einen Gummistopfen verschlossen wurde. Die Füllung beanspruchte nur wenige Sekunden.

Die Lösung I befand sich in drei kleinen Bechergläsern. In Becherglas 1 und 2 derselben wurden die Schenkel des Thermoelementes hineingesetzt. Um das Hineintreten der Flüssigkeit I in das Einschlußrohr zur Lötstelle zu verhindern und auch jede mögliche Leitung auszuschließen, wurde das Einschlußrohr oben durch einen geschlossenen Gummischlauch *g* überzogen, so daß die eingeschlossene Luft das Eintreten der Lösung in das Einschlußrohr unmöglich machte. Zum Beginn des Versuches wurde durch einen Druck auf den Gummischlauch ein Teil der Luft entfernt, damit die Lösung I bis zu einer bestimmten Höhe eintreten konnte, und dann die Lötstelle geöffnet. Es trat dann nur eine Berührung der Lösung ein und kein Durcheinanderfließen, wenn man zum Überfluß darauf achtete, daß Lösung II die spezifisch leichtere ist. Wenn an der Anordnung des Versuches während seiner Dauer weiter nichts geändert wurde, so konnte sich ein vollständig stationärer Zustand der Diffusion ausbilden, wofür die Ruhelage des Galvanometers bei der Einstellung einen Beweis lieferte. Becherglas 2 und 3 wurden durch ein $1\frac{1}{2}$ cm weites Heberrohr, das ein oberes Ansatzrohr besaß, miteinander verbunden. Durch Ansaugen daran konnte das Heberrohr bequem gefüllt werden. In Becherglas 1 und 3 wurden dann die Elektroden hineingehängt. Becherglas 2 wurde auf der Temperatur t_2 erhalten, 1 und 3 auf der Temperatur t_1 , und zwar durch sie umspülende Wasserbäder, die durch Zufluß aus größeren, durch beständiges Rühren auf konstanter Temperatur gehaltenen

Reservoirren gespeist wurden. Wegen des großen Leitungswiderstandes der verwandten Lösungen und des dadurch begrenzten Galvanometerausschlages mußten diese beiden Temperaturquellen für die Lötstellen t_1 und t_2 so nahe aneinander gebracht werden, als es möglich war. Um dann jeden Einfluß beider aufeinander, etwa durch Strahlung, zu vermeiden, wurde das heißere Wärmebad II in ein Dewarsches, durch einen Deckel verschlossenes Gefäß verlegt, dessen Inneres durch warmes Wasser von konstanter Temperatur gespeist wurde. Die Wärmequelle I war ein großer Wasserbehälter, in den die Elektrodengefäße und die Bechergläser 1 und 3 tauchten. Zur besseren Isolation war jedes Becherglas noch in ein zweites, ein wenig größeres, hineingesetzt. Beide waren durch Stückchen Siegellack und eine dünne Luftschicht voneinander getrennt. Mit Watte bedeckte Deckel verminderten die Wärmeleitung und Wärmestrahlung nach oben. Der Wasserfluß verursachte keine Erschütterung, so daß die Diffusion regelmäßig verlaufen konnte. Ursprüngliche Versuche mit einem konstanten Wasserbad, in dem ein Rührer betätigt wurde, zeigten Störungen. Durch diese Anordnung war es möglich, die Temperatur für die Dauer des Versuches konstant zu halten bis auf $\frac{1}{10}^\circ$, trotzdem die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes oft ziemlich Zeit erforderte, und Erschütterungen zu vermeiden.

Als Elektrodenmaterial wurde Quecksilber, überschichtet mit Kalomel, benutzt. Sie selbst hatten folgende Form. Ein 1 cm weites Glasrohr, in dessen unteres geschlossenes Ende ein kurzer Platindraht (Fig. 3, a) eingeschmolzen war, wurde mit einem ebenso weiten seitlichen Ansatzrohr versehen und dieses nach unten gebogen. Nachdem ein solches Ansatzrohr in die Flüssigkeit der beiden Bechergläser eingehängt war, wurde die Elektrode durch Ansaugen an dem oberen Ende *b* gefüllt und durch einen Verschuß in diesem Zustande erhalten. Die Ableitung von dem Platindraht zum Galvanometer geschah durch einen Kupferdraht, der durch einen Quecksilbertropfen mit dem Platindraht leitend verbunden war. Die Isolation geschah anfangs durch ein über Kupfer- und Platindraht gezogenes dickes Glasrohr. Später tauchte die Elektrode in ein

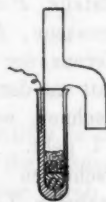


Fig. 3.

ein wenig weiteres kurzes Reagierrohr, auf dessen Grunde sich Quecksilber befand, in das der Zuführungsdraht mündete. Das Wasser des Temperaturbades umspülte dann dieses Reagierrohr.¹⁾

Zur Herstellung der Lösungen wurden zunächst $\frac{1}{10}$ normale Lösungen, meist nach Volhard, eingestellt, nachdem die Substanz abgewogen war, und dementsprechend verdünnt.

Die Meßmethode war eine einfache Kompensationsmethode, die noch gestattete, Potentialdifferenzen bis 1×10^{-6} zu messen.²⁾

Vor jeder Messung wurde die Anfangspotentialdifferenz bestimmt und ebenso am Schluß jeder Messung. Für die Rechnung wurde im allgemeinen nur die letzte in Berücksichtigung gezogen, weil ihre Messung unmittelbar auf den Versuch folgte. Die vorher gemessene Größe diente nur zur Kontrolle, ob während des Verlaufes vielleicht Störungen vorhanden waren.

Resultate.

Konzentrationsketten.

Die Lösung im Thermoelement werde stets mit II und die außerhalb befindliche stets mit I bezeichnet; ferner bedeutet t_1 die Temperatur der kalten und t_2 die der warmen Lötstelle, P die gefundene Potentialdifferenz, A die am Anfang gemessene, E die am Schluß gemessene zufällige Potentialdifferenz der Elektroden. Der Pfeil gibt die Richtung der Kraft an der warmen Lötstelle an, und die Kraft werde positiv gerechnet, wenn der Strom an der warmen Lötstelle von II zu I geht. Es wurden zwei Messungsreihen ausgeführt mit verschieden hergestellten, aber in denselben Flaschen aufbewahrten Lösungen, die ziemlich Übereinstimmung zeigen.

1) Vgl. Dissert. p. 12 ff. Desgl. über Herstellung der Lösungen und den Meßverlauf.

2) Vgl. Dissert. p. 16 ff.

Tabelle 1.

		I		II					
		HCl 0,1 normal		HCl 0,01 normal					
								ber.	
								I	II
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	$\alpha = 0,0053$			(Diss. berücks.)
18,5	36,45	17,95	3,54	0,84	0,839		4,38		4,25
18,85	43,55	24,70	4,31	1,77	1,92		5,37		5,23
19,0	53,55	33,65	5,19	1,67	1,65		6,15		5,97
18,9	59,6	40,7	5,74	—	5,8		6,30		6,10
19,0	63,45	44,75	5,737	1,69	1,61		6,56		6,37
19,15	70,7	51,55	5,74	1,49	1,39		6,34		6,12
19,35	75,8	56,45	5,62	5,7	5,5		5,83		5,66
19,8	78,7	58,9	5,33	—	5,0		5,50		5,34

Die eingerückten Zahlen rühren von der zweiten Messung her. Die Kraft stieg beim Öffnen zunächst etwas an, um dann einige Zeit konstant zu bleiben und langsam abzufallen. Bei höheren Temperaturen traten Schwankungen ein. Ein Vergleich mit den Zahlen von Duane¹⁾ zeigt, daß die vorhin gefundenen Zahlen etwas größer sind.

Duane beobachtete:

HCl 0,114 normal			HCl 0,009 normal		Pod. (extrapol.)
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$\times 10^{+4}$	
13,2	22,2	9,0	2,24	—	
13,4	33,4	20,0	4,28	4,83	
13,5	43,2	29,5	5,40	5,43	
13,7	54,2	40,5	5,46	6,34	
13,9	63,6	49,7	4,79	6,91	
14,1	72,2	58,1	3,24	6,85	

Die Ursache der Verschiedenheit liegt vermutlich in dem Umstande, daß Duane nicht bei jedem Versuch die Lösungen erneuert hat und offenbar infolge der Ausdehnung durch die Erwärmung immer etwas Lösung II in Lösung I hineingetrieben wurde. Ein Versuch in Duanescher Form ergab nur eine Differenz von höchstens 4—5 Proz. Allerdings waren die Werte kleiner als die zuletzt gemessenen, da infolge der Ein-

1) W. Duane, l. c. p. 384.

stellung des Soretphänomens¹⁾ die Kraft mit der Zeit erheblich abnehmen muß, in diesem Falle außerdem noch mehr wegen der ausgleichenden Diffusion der Kontaktstellen. Leider gibt Duane nichts über die Herstellung der Lösungen und über die Größe der anfänglichen Potentialdifferenz an, so daß ein direkter Vergleich schwer möglich ist. Der Umkehrpunkt der elektrischen Kraft tritt auch ein, wenn auch bei etwas höherer Temperatur (bei ca. 65° [54° Duane]).

Die letzten beiden Reihen der Tab. I geben berechnete Werte an. Dazu wurde folgende Formel, die nach einer kleinen Umrechnung aus dem von Duane²⁾ aus der Formel von Nernst³⁾

$$P = R \vartheta \frac{u - v}{u + v} \lg^n \frac{c_2}{c_1}$$

hergeleiteten Ausdruck entstanden ist:

$$E_2 - E_1 = R(t_2 - t_1) \lg^{10} \frac{c_2}{c_1} (1 - 2n_{18} - 2n_{18} \alpha(t_1 + t_2 + 255)).$$

Hierin bedeutet

$E_2 - E_1$ die Potentialdifferenz der an beiden Lötstellen auftretenden Kräfte,

$R = 0,0001983$, aus der Gaskonstanten infolge Umrechnung auf Volt und \lg^{10} entstanden,

c_1, c_2 die Konzentrationen,

n_{18} die Überführungszahl des Anions bei 18°,

α dessen Temperaturkoeffizient für 18°,

t_2, t_1 die Temperaturen der Lötstellen.

Für die Überführungszahl des Anions wurde die durch die übereinstimmenden Messungen aus dem Laboratorium von H. Jahn und von Steel und Denison wohl ziemlich sicher-gestellte Zahl 0,166 benutzt. Der Temperaturkoeffizient wurde aus den Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten⁴⁾ zu $\alpha = 0,0053$ berechnet. Duane gibt bei seiner Berechnung

1) A. Soret, Wied. Ann. 1881; W. Nernst, Theoret. Chem. 5. A. p. 751. 1907.

2) W. Duane, l. c. p. 381.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. 1889.

4) F. Kohlrausch, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 1026. 1901; p. 572. 1902.

nicht die Überführungszahl an; sie ergibt sich aus seiner Berechnung zu 0,179, ein Wert, der zusammen mit dem von ihm berechneten Werte von $\alpha = 0,005$ erheblich andere Potentialdifferenzen liefert. Die berechneten Zeilen zeigen gegenüber den Messungen Abweichungen, welche die Versuchsfehler übersteigen. Und in der Tat kann die Übereinstimmung auch keine vollständige sein, da die Theorie vollständig dissoziierte Lösungen verlangt und außerdem gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten in beiden Lösungen, was sicher nicht streng der Fall ist. Da die 0,1 normale Lösung noch nicht vollständig dissoziiert ist, werden die bei niedriger Temperatur auftretenden Kräfte stärker abweichen müssen als die bei höherer Temperatur auftretenden, was mit der Messung auch übereinstimmt, da sich bei den höheren Temperaturen die gefundenen Werte bis an die Grenze der Versuchsfehler den berechneten nähern. Betrachtet man noch weiterhin den Umstand, daß infolge der unvollkommenen Dissoziation auch in beiden Temperaturgefallen verschiedene Kräfte auftreten müssen, so kann man wohl annehmen, daß daraus die immerhin kleinen Abweichungen zu erklären sind. Eine rechnerische Korrektur war nicht möglich, da die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeiten von der Konzentration nicht genügend bekannt ist. Jedenfalls ist durch eine andere Wahl des Temperaturkoeffizienten der Überführungszahl keine bessere Übereinstimmung zu erreichen, was darin seinen Grund haben kann, daß der benutzte Wert nahezu richtig ist, zumal die aus dem vorhin angegebenen Wert berechnete Temperatur des Maximums = 65 fast vollständig mit der Beobachtung übereinstimmt und außerdem von dem Konzentrationsverhältnis innerhalb der Grenzen, in denen die Überführungszahl konstant ist, unabhängig ist. Die Temperatur des Maximums berechnet sich aus

$$\frac{dE}{dt_2} = R \lg^{10} \frac{c_2}{c_1} (1 - 2n_{18} - 2n_{18} \alpha (2t_2 + 255)) = 0.$$

Ketten mit verschiedenartigen Lösungen.

Die Konzentration beider Lösungen ist gleich

$$c = 1000 n = 0,02.$$

Tabelle II.

			I KCl	II HCl				
			→					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a	ber.	
18,1	27,4	9,3	- 33,34	1,43	1,43	- 3,55	- 2,5	
17,7	35,0	17,3	- 61,52	0,204	0,204	- 3,55	- 7,9	
18,15	43,35	25,2	- 95,00	0,20	0,403	- 3,77	- 13,7	
18,4	53,6	35,2	- 122,00	0,14	0,20	- 3,50	- 19	
			KCl	NaCl				
			←					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.	
15,3	44,1	28,8	+ 1,00	0	0,05	+ 0,035	+ 1,00	
15,3	54,5	39,2	+ 2,3	0,2	0,0	+ 0,057	+ 2,4	
			KCl	NH ₄ Cl				
			←					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.	
15,3	27,0	11,7	+ 3,9	0,61	0,61	+ 0,33	+ 0,5	
15,5	34,8	19,3	+ 6,83	0,2	0,2	+ 0,35	+ 0,7	
14,8	48,1	33,3	+ 11,3	0	0	+ 0,34	+ 1,1	
			KCl	LiCl				
			←					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.	
14,0	38,2	24,2	+ 7,95	1,02	0,71	+ 0,33	+ 2,55	
15,7	42,05	26,35	+ 9,65	1,12	1,22	+ 0,37	+ 2,7	
			NH ₄ Cl	HCl				
			→					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.	
18,3	27,75	9,45	- 36,0	0,04	0	- 3,77	- 4,59	
18,85	43,75	24,9	- 88,9	0,1	0	- 3,58	- 10,5	
19,15	55,35	36,2	- 129,6	0,4	0,41	- 3,6	- 19,0	
			NH ₄ Cl	NaCl				
			→					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.	
18,7	30,3	11,6	- 3,26	0	0	- 0,28	+ 0,5	
18,8	43,5	24,7	- 6,32	0	0	- 0,28	+ 0,9	
			NH ₄ Cl	LiCl				
			←					
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.	
19,1	50,6	31,5	+ 3,42	0,41	0,55	+ 0,11	+ 3,2	

			NaCl	LiCl			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a	ber.
19,8	47,3	27,5	+ 7,65	2,65	3,06	+0,280	+ 2,3

			NaCl	HCl			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
19,9	39,7	19,8	- 67,0	3,06	4,1	3,4	- 8,6
20,1	55,6	35,5	-122,5	3,5	3,06	3,45	-16,9

Tabelle III.

		$\xrightarrow{\frac{1}{2} K_2SO_4}$		$\xrightarrow{\frac{1}{2} H_2SO_4}$			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a	ber.
18,8	63,3	44,5	-159,2	3,7	3,95	-3,60	-76,5
17,8	60,8	43,0	-162,0	3,47	2,65	-3,76	-74,4

		$\frac{1}{2} K_2SO_4$		$\frac{1}{2} (NH_4)_2SO_4$			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
17,85	40,0	22,15	+ 6,72	1,02	1,02	+0,304	

			$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
18,6	48,1	29,5	+ 7,34	2,2	2,40	+0,25	+3,96

			$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	$\frac{1}{2} H_2SO_4$		
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
19,2	31,5	12,3	- 43,8	1,43	2,04	-3,64	-13,3
18,7	45,5	26,8	-101,0	0,20	1,04	-3,70	-47,5
18,9	55,4	36,5	-135,8	1,63	1,43	-3,74	-75,0

			$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	$\frac{1}{2} (NH_4)_2SO_4$		
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
19,1	44	24,9	+ 3,36	2,2	2,1	+ 0,135

			$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$		
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
19,1	52,4	33,3	-129,5	0,82	0,82	-3,9	

Tabelle IV.

			$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	NH_4Cl			
			\longrightarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a	
19,1	46,9	27,8	- 15,5	1,8	1,6	-0,56	
19,25	37,25	18,0	- 10,4	1,6	2,2	-0,57	
			$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	KNO_3			
			\longrightarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
19,1	50,1	31,0	- 6,12	1,6	1,8	-0,2	
			NH_4Cl	KNO_3			
			\longleftarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
18,9	32,0	13,1	+ 4,78	0,1	0	+0,365	
19,0	47,1	28,1	+ 10,3	+0,1	-0,1	+0,366	
			KCl	KJ			
			\longrightarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
17,6	34,3	16,7	- 3,51	0,41	0,31	-0,21	-0,65
17,9	48,4	30,5	- 7,75	0,14	0	-0,25	-1,61
17,9	56,3	38,4	- 9,17	0	0	-0,24	-1,87
			KCl	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$			
			\longleftarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
18,4	33,8	15,4	+ 9,17	0,41	0,41	+0,60	
19,6	47,6	29,0	+ 17,93	0,81	0,61	+0,61	
			KCl	KOH			
			\longleftarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
18,2	30,7	12,6	+ 46,46	0,2	0,61	+3,7	+1,87
18,8	42,6	23,8	+ 90,1	0,2	0,41	+3,78	+1,13
18,0	50,3	32,3	+120,5	0,92	1,22	+3,73	+1,80

Tabelle V.

			$\text{HCl } 0,02 \text{ norm.}$	$\text{HCl } 0,01 \text{ norm.}$			
			\longrightarrow				
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a	
17,8	32,7	14,9	- 49,0	0,81	0,81	-3,06	
19,7	55,6	36,9	-112,4	0,81	0,21	-3,05	
20,2	53,5	33,3	-102,6	3,9	3,1	-3,06	

KCl 0,02			HCl 0,03			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a
20,3	43,3	23,0	- 81,3	0,81	0,81	- 3,53
20,3	30,4	10,2	- 35,8	1,63	1,22	- 3,50

HCl 0,02			HCl 0,05			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,3	44,5	24,2	- 81,1	1,01	0,81	- 3,40

HCl 0,02			HCl 0,1			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,4	42,6	22,2	- 76,8	1,43	1,63	- 3,46

Tabelle VI.

KCl 0,02			$\frac{1}{2}$ CuCl ₂ 0,02			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a
18,5	42,1	23,6	- 4,9	—	—	- 0,21

KCl 0,02			$\frac{1}{2}$ MgCl ₂ 0,02			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
19,1	41,3	22,2	- 3,0	—	—	- 0,135

KCl 0,02			$\frac{1}{2}$ BaCl ₂ 0,02			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,1	29,5	9,4	- 3,26	—	—	- 0,34
20,1	35,8	16,8	- 5,3	—	—	- 0,33
20,3	51,1	31,8	- 10,3	—	—	- 0,32

KCl 0,02			$\frac{1}{2}$ FeCl ₂ 0,02			
t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
18,9	43,6	24,7	- 51,0	—	—	- 2,06

In diesen Tabellen bedeutet:

t_1, t_2 die Temperatur der Lötstelle,

$t_2 - t_1$ ihre Differenz,

P die gemessene Potentialdifferenz, schon vermindert um die Anfangspotentialdifferenz,

A u. E die am Anfang und Schluß gemessene Potentialdifferenz,

a die Erhöhung pro 1 Grad (vgl. folgendes).

Ein Vergleich der vorliegenden Messungen mit denjenigen von Duane zeigt, daß die mit Säuren kombinierten Ketten sämtlich größere Werte ergeben haben, während bei Basen kleinere auftreten, z. B.

KCl—HCl (Tab. II)		
$t_2 - t_1$	beob.	Duane beob.
20°	-75,7	-54,4 (interpoliert),

während ein früherer Versuch, bei dem nicht auf sorgfältige Herstellung beider Lösungen aus dem gleichen Wasser geachtet wurde, und die Lösungen nicht bei jedem Versuch erneuert wurden, sich ein Wert -64 ergab. Infolge der Abnahme des Wertes von a bei Duane mit steigender Temperatur kann man wohl annehmen, daß Duane nicht bei jedem Versuch frische Lösung benutzt hat, so daß die Abnahme durch die Einstellung des Soretischen Phänomens erklärt ist. Eine genaue Übereinstimmung wird schwer zu erreichen sein, da geringe Verunreinigungen hier noch viel größeren Einfluß ausüben als bei Leitfähigkeitsbestimmungen, weil die dadurch hervorgerufenen Kräfte recht beträchtliche sein können, die dazu noch von der Konzentration unabhängig sind, wie Duane gezeigt hat, und ich durch eine frühere Messung bestätigen konnte.

Die Potentialdifferenz ist, wie aus den Zahlen a folgt, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler der Temperaturdifferenz proportional. Die einzelnen Abweichungen sind wohl fast ganz aus der verschiedenartigen Einstellung des Soretphänomens zu erklären, denn es wurde leider die warme und kalte Lösung nicht kurz vor der Messung zusammengebracht, so daß es wohl möglich erscheint, daß die Kräfte sich etwas verringert haben. Oft dauerte die Temperatureinstellung $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde.

Die Potentialdifferenz ist wesentlich abhängig von der chemischen Beschaffenheit des gelösten Stoffs. Säuren und Basen geben fast gleich große, aber entgegengesetzte Kräfte, wenn sie mit Neutralsalzen kombiniert werden. Die Kräfte der Salze der gleichen Säure ordnen sich je nach der chemischen Natur des Kations in eine Reihe, die im allgemeinen dem periodischen System entspricht, soweit man aus den vorliegenden Messungen schließen darf.

Die letzte Reihe gibt unter ber. die aus den Potentialdifferenzen an den Lötstellen nach der Formel von Planck¹⁾ berechneten Werte an, die bei den Säuren und Basen nicht einmal der Größenordnung nach mit den beobachteten übereinstimmen. Planck gibt für die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle zweier gleichkonzentrierter Elektrolyte folgende Formel an:

$$E = R \vartheta \lg^n \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1},$$

u_1 und u_2 = Beweglichkeiten des Kations,

v_1 „ v_2 = „ „ Anions,

ϑ die absolute Temperatur.

Wir haben hier fast nur Lösungen mit gleichem Anion, so daß der Ausdruck für $v_2 = v_1 = v$ folgende Form annimmt:

$$E = R \vartheta \lg^n \frac{u_1 + v}{u_2 + v} = R \vartheta \lg^n \frac{\lambda}{\lambda'},$$

wenn λ und λ' die Äquivalentleitfähigkeiten von Lösung I und II sind. Wird einmal

$$\vartheta_1 = 273 + t_1$$

und

$$\vartheta_2 = 273 + t_2,$$

dann

$$\lambda_t = \lambda_{18} (1 + \alpha(t_1 - 18) + \beta(t - 18)^2)$$

gesetzt, so erhält man für die thermoelektrische Kraft:

$$(1) \left\{ \begin{aligned} E_2 - E_1 &= R \left(\vartheta_2 \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_2'} - \vartheta_1 \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_1'} \right) \\ &= R \left\{ (t_2 - t_1) \lg \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{18}'} + \vartheta_2 \lg \frac{1 + \alpha(t_2 - 18) + \beta(t_2 - 18)^2}{1 + \alpha'(t_2 - 18) + \beta'(t_2 - 18)^2} \right. \\ &\quad \left. - \vartheta_1 \lg \frac{1 + \alpha(t_1 - 18) + \beta(t_1 - 18)^2}{1 + \alpha'(t_1 - 18) + \beta'(t_1 - 18)^2} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die Werte von α und α' wurden den Messungen von Déguisne²⁾ entnommen.

Für zweiwertige gleiche Anionen, mit einwertigen Kationen verbunden, ergab sich aus den Ableitungen von K. R. Johnson³⁾ aus seiner Formel

1) M. Planck, Wied. Ann. 40. p. 574. 1890.

2) C. Déguisne, Diss. Straßburg 1895.

3) K. R. Johnson, Ann. d. Phys. 14. p. 995. 1904.

$$\frac{U_2 e^{p \cdot k \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} - U_1}{V_2 - V_1 e^{q \cdot k \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)}} = \frac{q}{p} \cdot \frac{\lg^n \frac{c_2}{c_1} - q \cdot k \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)}{\lg^n \frac{c_2}{c_1} + p \cdot k \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)}$$

$$\cdot \frac{\frac{c_2}{c_1} e^{p \cdot k \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} - 1}{\frac{c_2}{c_1} - e^{q \cdot k \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)}},$$

für

$$c_2 = c_1 = c, \quad p = 1, \quad q = 2, \quad U_2 = u_2 \cdot c, \quad U_1 = u_1 \cdot c, \quad K = \frac{s}{R},$$

$$V_2 = \frac{1}{2} v \cdot c, \quad V_1 = \frac{1}{2} v \cdot c,$$

für die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle zweier gleichkonzentrierter Lösungen mit demselben zweiwertigen Anion

$$E = \frac{R \vartheta}{s} \lg^n \frac{u_1 + 2v}{u_2 + 2v}$$

und analog für Lösungen mit demselben zweiwertigen Kation:

$$E = \frac{R \vartheta}{s} \lg^n \frac{2u + v_2}{2u + v_1}.$$

Setzt man

$$u_1 + 2v = l_1,$$

$$u_2 + 2v = l_2,$$

so ergibt sich für die thermoelektrische Kraft eine analoge Formel wie (1). Die zugehörigen Koeffizienten α und β berechnen sich aus den Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten. Diese so berechnete Potentialdifferenz entspricht jedoch nicht den tatsächlichen Verhältnissen, da diese Elektrolyte stufenweise dissoziiert sind.

Da die auftretenden Potentialdifferenzen sich nicht aus denjenigen der Berührungsstellen berechnen lassen, so müssen im Temperaturgefälle noch weitere Kräfte wirken, die sich zu jenen addieren, die schon Nernst¹⁾ vorausgesagt hat. Gestützt wird diese Auffassung durch die Resultate von Tab. V, welche zeigen, daß trotz weitgehender Veränderung des Konzentrationsverhältnisses sich die gefundenen Werte nicht erheblich unterscheiden, im allgemeinen nur etwas kleiner werden. Offenbar verändert sich dabei nur wesentlich die Potentialdifferenz der Berührungsstellen, während die in den Temperaturgefällen auf-

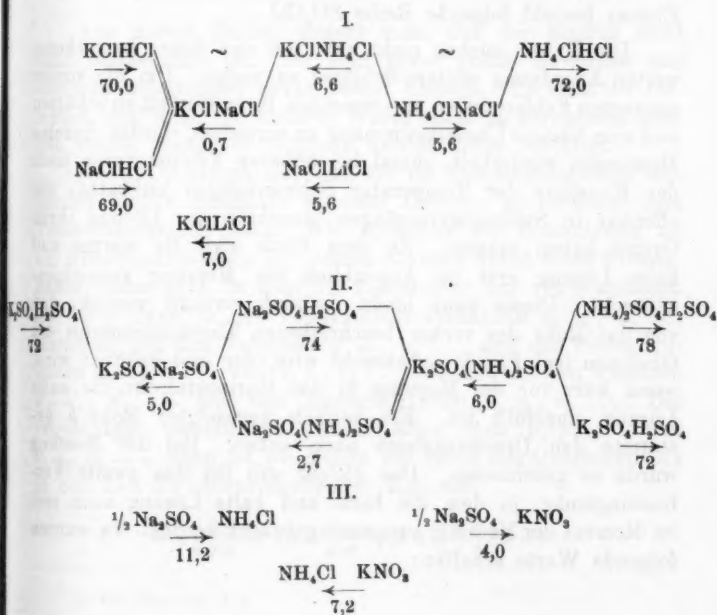
1) W. Nernst, l. c.

tretenden Kräfte nahezu dieselben bleiben. Einen treffenderen Beweis liefern jedoch die Tabb. II und III und noch mehr Tab. IV, welche zeigen, daß die auftretenden Kräfte vollkommen additiv sind, wenn man von den Abweichungen absieht, die durch die Versuchsfehler bedingt sein können. Die thermoelektrischen Kräfte befolgen also eine Spannungsreihe, wie von vornherein zu erwarten war, wenn man sie als hauptsächlich aus dem Temperaturgefälle herrührend annahm. Bei Tabb. II und III sind die Kräfte an den Berührungstellen auch additiv, wie sich einsehen läßt, wenn man die Potentialdifferenz so schreibt:

$$E = R \vartheta \lg \lambda - R \vartheta \lg \lambda' = A_1 - A_2,$$

nicht aber bei Tab. IV. Die an den Berührungsstellen wirkenden Kräfte sind meist im Verhältnis zu den anderen Kräften klein, so daß sie das Bild nicht wesentlich trüben.

Beispiele (umgerechnet auf 20° Temperaturdifferenz aus einem Mittelwert).



Die Übereinstimmung wird etwas besser, wenn die Potentialdifferenzen der Berührungsstellen abgezogen werden, welche bei den Neutralsalzen relativ groß sind. Da diese aber infolge der für diesen Zweck nicht genügenden Kenntnis der Temperaturkoeffizienten auch nicht genau sich berechnen lassen, so ist keine bessere Übereinstimmung zu erreichen, zumal die kleineren Kräfte mit einem ziemlichen relativen wahrscheinlichen Fehler behaftet sind. Die Messungen der Tab. VI sind nicht kontrolliert und daher weniger sicher.

Die Kräfte, die in Lösungen von Salzen derselben Säure bei einem Temperaturgefälle auftreten, lassen sich nach dem Kation ordnen in folgende Reihe:



Die Stellung von Li und NH_4 und ebenso von NaK ist dicht nebeneinander, so daß sie nicht ganz gesichert erscheint. Ebenso besteht folgende Reihe SO_4ClJ .

Die Daten reichen nicht aus, um aus dieser bemerkenswerten Anordnung weitere Schlüsse zu ziehen. Um die vorher genannten Fehlerquellen zu vermeiden, ihren Einfluß zu schätzen und eine bessere Übereinstimmung zu erreichen, wurden einzelne Messungen wiederholt, zumal bei höheren Temperaturen trotz der Konstanz der Temperatur Schwankungen auftraten, die offenbar in Strömungsvorgängen innerhalb der Lösung ihren Grund haben müssen. Zu dem Ende wird die warme und kalte Lösung erst im Augenblick der Messung zusammengebracht. Dieses kann leicht dadurch erreicht werden, daß vor das Rohr des vorher beschriebenen Thermoelementes ein Glashahn (vgl. Fig. 1) angebracht wird, der erst geöffnet wird, wenn kurz vor der Messung in das Horizontalrohr die kalte Lösung eingefüllt ist. Ein seitlich angesetztes Rohr *h* gestattete den Druckausgleich nach außen. Bei der Messung wurde es geschlossen. Das gleiche gilt für das zweite Verbindungsrohr, in dem die heiße und kalte Lösung auch erst im Moment der Messung zusammengebracht werden. Es wurden folgende Werte erhalten:

		KCl	HCl		
		→			
t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \times 10^4$	a	
10,1	32,6	22,5	80,1	3,58	
10,3	42,9	32,6	118,8	3,65	
10,3	55,7	45,4	160,3	3,53	
				<hr/> 3.585	

		KCl	NaCl		
		←			
t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \times 10^4$	a	
10,1	47,75	37,65	4,2	0,112	

		NaCl	HCl		
		→			
t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \times 10^{-4}$	a	
9,8	42,85	33,05	120,00	3,64	
9,8	51,6	41,8	154,7	3,70	
				<hr/> 3,67	

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß der Einfluß nicht sehr beträchtlich ist. Sie sind etwas größer geworden und stimmen miteinander etwas besser überein. Es steht zu vermuten, daß auch die anderen Werte etwas zu korrigieren sind. Die vorhin gezogenen Schlüsse werden daher bestätigt.

Nernst¹⁾ nimmt an, daß die im Temperaturgefälle wirkenden Kräfte innerhalb gewisser Grenzen proportional dem Temperaturgefälle sind. Wir schließen die Betrachtung an ein Koordinatensystem an, dessen x -Achse durch einen Flüssigkeitszylinder geht, in dem die Temperatur nur von x abhängt. Es seien dann in der Volumeinheit vorhanden n , n_1 , $n_2 \dots$ Kationen mit den Valenzen a , a_1 , $a_2 \dots$ und den Beweglichkeiten u , u_1 , $u_2 \dots$ und v , v_1 , $v_2 \dots$ Anionen mit den Valenzen a' , a'_1 , $a'_2 \dots$ und den Beweglichkeiten v , v_1 , $v_2 \dots$. Die zugehörigen osmotischen Drucke seien dann p , $p_1 \dots$ und q , q_1 , $q_2 \dots$, dann ist die Menge der durch den Querschnitt ds in der Zeit dt hindurchgehenden Kationen

$$-u \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon a n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + k n \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) ds dt$$

1) W. Nernst, l. c.

und der Anionen

$$-v \left(\frac{\partial q}{\partial x} - \varepsilon a' v \frac{\partial \varphi}{\partial x} + K' v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) ds dt,$$

wenn ϑ die absolute Temperatur bedeutet und φ das von den elektrischen Kräften herrührende Potential. Diese Ionen führen durch den Querschnitt in der Zeit dt folgende Elektrizitätsmenge

$$\left\{ -a \varepsilon u \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon a n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + k n \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + a' \varepsilon v \left(\frac{\partial q}{\partial x} - \varepsilon a' v \frac{\partial \varphi}{\partial x} + k' v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) \right\} ds dt.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\begin{aligned} \sum a u p &= P, & \sum a u n &= X, & \sum a^2 u n &= U, \\ \sum a' v q &= Q, & \sum a' v v &= Y, & \sum a'^2 v v &= V \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \sum a u n k &= K, \\ \sum a' v v k' &= K', \end{aligned}$$

so erhalten wir für die durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit hindurchgegangene Elektrizitätsmenge, der Stromdichte J ,

$$J = -\varepsilon \left\{ \frac{\partial (P - Q)}{\partial x} + \varepsilon (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + (K - K') \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right\}.$$

Für $J = 0$ erhält man daraus für die auftretende Potentialdifferenz

$$(1) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{u + v} \frac{\partial (P - Q)}{\partial x} + \frac{K - K'}{u + v} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right\}.$$

Solange U und V , K und K' von ϑ und x unabhängig sind, also konstant sind, läßt sich der Ausdruck integrieren, und man erhält für die zwischen den Enden eines Temperaturgefälles wirkende Kraft

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{1}{\varepsilon(u + v)} \left\{ (P - Q)_{\vartheta_2} + (K - K')(\vartheta_2 - \vartheta_1) \right\}.$$

Sind die Größen noch von ϑ und x abhängig, so läßt sich der Ausdruck nicht allgemein integrieren. Nehmen wir an, daß für die gelösten Ionen noch angenähert die Gasgesetze gelten, so können wir setzen

$$\begin{aligned} p &= n R \vartheta & \text{und} & & \frac{\partial p}{\partial x} &= R \left(n \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \vartheta \frac{\partial n}{\partial x} \right), \\ q &= v R \vartheta & \text{und} & & \frac{\partial q}{\partial x} &= R \left(v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \vartheta \frac{\partial v}{\partial x} \right). \end{aligned}$$

Dann wird

$$J = -\varepsilon \left\{ R(X-Y) \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + R \vartheta \frac{\partial (X-Y)}{\partial x} + \varepsilon(u+v) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + (K-K') \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right\},$$

und für $J = 0$

$$(2) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \left(R \frac{X-Y}{u+v} + \frac{K-K'}{u+v} \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{R \vartheta}{u+v} \frac{\partial (X-Y)}{\partial x} \right\},$$

wo $X, Y, U, V, K, K', \vartheta$ Funktionen von x sind.

Für binäre Elektrolyte mit 1 Anion und Kation vereinfachen sich die Formeln bedeutend.

I. Alle Größen bis auf ϑ sind von x unabhängig, dann wird

$$(3) \quad \begin{cases} \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\varepsilon(u+v)} (R(u-v) - (uk - vk')) \\ = -\frac{(t_2 - t_1)}{\varepsilon(u+v)} \{u(R-k) - v(R-k')\}, \end{cases}$$

wenn v und u die Beweglichkeiten des Anions und Kations bezeichnen.

Setzt man n abhängig von ϑ , vernachlässigt die Abhängigkeit von u und v von ϑ und beachtet, daß $n = v$ und $\partial n / \partial x = \partial v / \partial x$, so erhält man für unvollkommen dissoziierte binäre Elektrolyte, deren Konzentration noch nicht so groß ist, daß die Ionen und Moleküle sich gegenseitig beeinflussen

$$(4) \quad \begin{cases} \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{1}{\varepsilon} \{ (t_2 - t_1) \left(R \frac{u-v}{u+v} - \frac{uk - vk'}{u+v} \right) \\ + R \frac{u-v}{u+v} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta d \lg n \}. \end{cases}$$

Zu der Potentialdifferenz im vollständig undissoziierten Falle tritt also noch das Glied

$$R \frac{u-v}{u+v} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta \frac{1}{n} \frac{dn}{d\vartheta} d\vartheta.$$

Sie wird demnach einen größeren oder kleineren Betrag ergeben, je nachdem das Zusatzglied positiv oder negativ ist.

Für solche Elektrolyte, für die λ/λ_∞ ein Maß für den Dissoziationsgrad ist, läßt sich das Integral auswerten. Es sei N die Anzahl der gelösten Moleküle, dann ist

$$n = N \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = N \frac{\lambda_{18} [1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2]}{\lambda_{\infty 18} [1 + \alpha'(t-18) + \beta'(t-18)^2]},$$

$$\frac{d \lg n}{dt} = \frac{\alpha + 2\beta(t-18)}{1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2} - \frac{\alpha' + 2\beta'(t-18)}{1 + \alpha'(t-18) + \beta'(t-18)^2}.$$

Wenn man diesen Wert einsetzt, so erhält man nach Zerlegung in Partialbrüche

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\vartheta d \lg n}{d \vartheta} d \vartheta = 291 \int_{t_1}^{t_2} d \lg \frac{1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2}{1 + \alpha'(t-18) + \beta'(t-18)^2}$$

$$+ \int_{t_1}^{t_2} \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{\beta}}{t-18 + \frac{\alpha}{2\beta} - \frac{1}{2\beta} \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}} - \frac{1}{2} \frac{\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{\beta}}{t-18 + \frac{\alpha}{2\beta} + \frac{1}{2\beta} \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}} \right) d(t-18)$$

— dem entsprechenden Ausdruck in α' und β' .

Das Integral des letzten Ausdruckes ist

$$2 \cdot (t_2 - t_1) - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} \lg \frac{1 + \alpha(t_2-18) + \beta(t_2-18)^2}{1 + \alpha(t_1-18) + \beta(t_1-18)^2},$$

$$- \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{\beta} \lg \frac{\left(t_2-18 + \frac{\alpha}{2\beta} + \frac{\sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2\beta}\right) t_1-18 + \frac{\alpha}{2\beta} - \frac{\sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2\beta}}{\left(t_1-18 + \frac{\alpha}{2\beta} - \frac{\sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2\beta}\right) t_1-18 + \frac{\alpha}{2\beta} + \frac{\sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2\beta}};$$

statt $\sqrt{\alpha^2 - 4\beta}$ kann man ohne großen Fehler α setzen, da β klein gegen α^2 ist, wie die Zahlenwerte zeigen, und erhält

$$\int \vartheta \frac{d \lg n}{d \vartheta} d \vartheta = 291 \cdot \lg \frac{[1 + \alpha(t_1-18) + \beta(t_1-18)^2][1 + \alpha'(t_2-18) + \beta'(t_2-18)^2]}{[1 + \alpha(t_2-18) + \beta(t_2-18)^2][1 + \alpha'(t_1-18) + \beta'(t_1-18)^2]}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\alpha'}{\beta} \lg \frac{t_2 + \frac{\alpha'}{\beta}}{t_1 + \frac{\alpha'}{\beta}} - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} \lg \frac{t_2 + \frac{\alpha}{\beta}}{t_1 + \frac{\alpha}{\beta}}.$$

Begnügt man sich mit der ersten Potenz von t bei der Entwicklung, so wird der Ausdruck

$$\left(291 - \frac{1}{\alpha}\right) \lg \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1} - \left(291 - \frac{1}{\beta}\right) \lg \frac{1 + \alpha' t_2}{1 + \alpha' t_1},$$

so daß die gesamte Potentialdifferenz ist

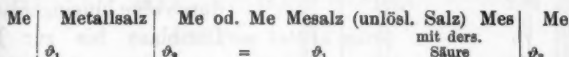
$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} E = & - \frac{t_2 - t_1}{s} \left(R \frac{u-v}{u+v} + \frac{uk-vk'}{u+v} \right) \\ & + \frac{1}{s} \frac{u-v}{u+v} \left\{ \left(291 - \frac{1}{\alpha}\right) \lg \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1} - \left(291 - \frac{1}{\alpha'}\right) \lg \frac{1 + \alpha'}{1 + \alpha'} \right\} \end{aligned} \right.$$

Eine vergleichende Berechnung der Messungen von Donle¹⁾, die zum Teil kleinere, zum Teil größere Werte als die vorhin gemessenen ergeben, ließ sich nicht durchführen, da die Temperaturkoeffizienten nicht bekannt sind.

Jedenfalls sieht man, daß die elektromotorische Kraft nicht mehr der Temperaturdifferenz proportional und wesentlich von den Temperaturkoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und bei der gegebenen Konzentration abhängig ist. Daher kann eine Umkehr der thermoelektrischen Kraft niemals bei Ketten mit verdünnten Lösungen eintreten, wohl aber bei solchen mit konzentrierten Lösungen, bei denen die Temperaturkoeffizienten sich verschieden schnell mit der Konzentration verändern. Ist die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Konzentration bekannt, so lassen sich solche Umkehrpunkte vorher berechnen. Der Einfluß der Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen ist bei gleichartigen, in der Konzentration nicht zu verschiedenen Elektrolyten relativ gering.

Ketten mit Metallelektroden auf verschiedener Temperatur.

Auch bei solchen Ketten, die nach dem Schema



zusammengesetzt sind, müssen im Temperaturgefälle Kräfte auftreten, die sich zu den Größen, die an den Berührungsflächen sich zeigen, addieren oder subtrahieren. Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle stellt sich nach Nernst²⁾ so dar:

$$(6) \quad E = R \vartheta_1 \lg^n \frac{C_1}{c_1}.$$

C_1 ist die Lösungstension, c_1 die vorhandene Ionenkonzentration. Die thermoelektrische Kraft einer solchen Kette mit umkehrbaren Elektroden wird dann

$$(7) \quad E_2 - E_1 = R \left(\vartheta_2 \lg^n \frac{C_2}{c_2} - \vartheta_1 \lg^n \frac{C_1}{c_1} \right) + A_1,$$

wenn A_1 die in dem Temperaturgefälle wirkende Potentialdifferenz bedeutet. Schaltet man zwei gleichkonzentrierte

1) W. Donle, l. c.

2) W. Nernst, Theoret. Chem., 5. Aufl. 1907. p. 736.

Thermoelemente mit Elektroden derselben Art, die sich paarweise in beiden Ketten auf gleichen Temperaturen, ϑ_1 und ϑ_2 , befinden, gegeneinander, so erhält man, wenn in beiden Ketten sich verschiedene Lösungen befinden, die je nach der Natur der Elektroden dasselbe Anion oder Kation in gleicher Konzentration enthalten, für die auftretende Potentialdifferenz

$$(8) \quad P = A_1 - A_2$$

gleich der Differenz der in den Temperaturgefällen wirkenden Kräfte, da die Kräfte an den Elektroden nach (7) und (6) gleich und einander entgegengesetzt gerichtet sind.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden Messungen an Ketten mit HgHg_2Cl_2 - und HgHg_2J_2 -Elektroden angestellt, wie solche schon zum Teil von Nernst¹⁾ gemacht worden sind. Die Handhabung des benutzten Apparates ist aus der Fig. 4 ersichtlich.

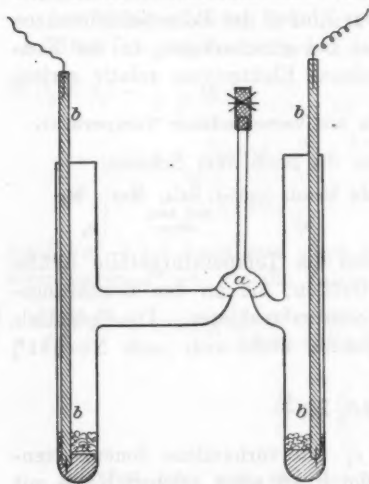


Fig. 4. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

An der Stelle *a* war die heiße und kalte Lösung durch eine hineingeblasene Luftblase bis zur Messung voneinander getrennt. Durch die unteren zugeschmolzenen Enden der Röhre *b* gingen Platindrähte, die in das Elektrodenquecksilber eintauchten. Die Röhre selbst waren bis oben mit Quecksilber gefüllt, wo ein Kupferdraht eintauchte. Waren beide Stellen auf gleicher Temperatur, so trat nur die im Temperaturgefälle des Quecksilbers wirkende elektromotorische Kraft zu der zu messenden hinzu, die wegen ihrer relativen Kleinheit vernachlässigt werden konnte. Es wurden immer zwei Ketten

1) W. Nernst, l. c.

gegeneinandergeschaltet gemessen und eine einzeln. Die wegen Mangels an Zeit etwas unsicheren Versuche lassen an Genauigkeit manches zu wünschen übrig, da die am Anfang vor dem Versuch gemessene Potentialdifferenz niemals gleich der am Schluß gefundenen war, wenn beide Elektroden in dasselbe Temperaturbad getaucht wurden. Immerhin genügten sie, um die im Temperaturgefälle wirkenden elektromotorischen Kräfte der Größenordnung und Richtung nach festzulegen.

Resultate.

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \cdot 10^{+4}$	a
<div> <div>KCl</div> <div>NaCl</div> <div>←</div> </div>				
10,7	35,8	25,3	0,20	0,008
10,4	44,3	33,9	0,80	0,0085
<div> <div>KCl</div> <div>HCl</div> <div>→</div> </div>				
10,9	38,8	27,9	86,2	3,09
10,9	41,3	30,4	91,5	3,01
<div> <div>RbCl</div> <div>HCl</div> <div>→</div> </div>				
12,1	34,0	21,9	67,1	3,06
12,7	49,4	36,7	112,4	3,06
KCl (von kalt zu warm)				
10,7	35,8	25,3	222	8,77
10,4	44,3	33,9	305	9,00
RbCl				
12,7	49,4	36,7	322,6	8,80
12,1	34,0	21,9	194,0	8,85
LiCl				
11,1	31,0	19,9	194,4	9,77
10,8	40,9	30,1	290,0	9,62
<div> <div>RbJ</div> <div>KJ</div> <div>←</div> </div>				
10,7	41,4	30,7	18,75	0,61
10,0	34,05	23,05	13,93	0,60
RbJ (von kalt zu warm)				
11,7	43,1	31,4	358,5	11,41
10,7	41,4	30,7	349,0	11,35
LiJ (von kalt zu warm)				
10,8	41,1	30,3	387,4	12,75
10,0	33,45	22,45	294,3	12,92

Ein Vergleich mit den früher gewonnenen Zahlen lehrt, daß sie sowohl der Größe als der Richtung nach übereinstimmen. Außerdem ordnet sich Rb in die Reihe entsprechend seiner Stellung im periodischen System ein. Daher steht zu vermuten, daß es mit den übrigen Metallen ähnlich sein wird. Diese Versuche liefern daher einen schlagenden Beweis für die Nernstschen Anschauungen.

Beispiel.

	KCl	→	HCl
Methode I			Methode II
$a = 3,05$			$a = 3,1$
			(nach Abzug der Kräfte an den Berührungsstellen)

Es bietet sich nun eine Möglichkeit, die Summe der Konstanten K und K' zu berechnen. Nach (3) ist

$$\varphi_2 - \varphi_1 = - \frac{(t_2 - t_1)}{s(u + v)}, \quad \{u(R - k) - v(R - k')\},$$

wenn man die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Temperatur vernachlässigt, was zulässig ist, da die Temperaturkoeffizienten klein sind. Setzt man $(v/u + v) = n$ und bezieht alles auf Volt, so erhält man

$$\varphi_2 - \varphi_1 = - (t_2 - t_1) \{R - k - n(2R - (k + k'))\}$$

und für 1° Temperaturdifferenz

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_1 = E = n_1 y_1 - (R - k_1),$$

wo $y_1 = 2R - (k_1 + k'_1)$ gesetzt ist. Für die Differenz zweier Kräfte ergibt sich

$$E'_2 \text{ (an der kalten Stelle)} = n_1 y_1 - n_2 y_2 - (y_1 - y_2) \\ = - (1 - n_1) y_1 + (1 - n_2) y_2.$$

Wenn man vier Elektrolyte, immer je zwei mit demselben Anion und je zwei mit demselben Kation, paarweise gegeneinander schaltet, so erhält man folgende vier Gleichungen:

$$E_{21} = - (1 - n_1) y_1 + (1 - n_2) y_2,$$

$$E_{43} = - (1 - n_3) y_3 + (1 - n_4) y_4,$$

$$E_{31} = n_1 y_1 - n_3 y_3,$$

$$y_1 - y_3 = y_2 - y_4,$$

$$y_1 = \frac{(1 - n_2)(n_4 - n_3) E_3 - (1 - n_3) n_2 E_2 + n_3 (1 - n_4) E_1}{(1 - n_2) n_1 (n_4 - n_3) - n_3 (1 - n_4) (n_2 - n_1)},$$

aus denen man die y_i berechnen kann, wenn die zugehörigen Werte genau genug bekannt sind, was bisher jedoch meist nicht der Fall ist. Es gehen in die Lösung die Differenzen zweier Überführungszahlen hinein, die oft nahe gleich groß sind, so daß ein kleiner Fehler das ganze Resultat unsicher macht. Man kann deshalb dazu nur solche Elektrolyte benutzen, deren Überführungszahlen einigermaßen verschieden sind. Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich hier nur die in Betracht kommenden Größen für KCl, LiCl, KJ, LiJ berechnen. Doch auch sie sind mit großen Unsicherheiten behaftet, da ein kleiner Fehler der Überführungszahl und auch der gemessenen elektromotorischen Kräfte schon einen bedeutenden Einfluß zeigt. Durch Berechnung wurden für die y_i gefunden:

Elektrolyte	N_{12}	y_i	$K + K'$
LiCl	0,670	6,91	-5,19
NH ₄ Cl	0,501	5,70	-3,98
NaCl	0,604	7,90	-6,18
KCl	0,503	6,24	-4,52
RbCl	0,500	6,40	-4,68
HCl	0,165	7,43	-5,71
KJ	0,506	5,83	-4,11
LiJ	0,700	6,50	-4,78
KOH	0,740	9,20	-7,48

Die gewonnenen Werte sind durchaus unsicher, offenbar zu groß, da die dazu verwandten Zahlen, insbesondere die aus den Messungen mit einem Elektrolyten entnommenen, nicht genau genug sind.

Weiterhin könnte man aus den Messungen auf die Richtung der Kraft schließen. Infolge der durch das Soretphänomen hervorgerufenen Konzentrationsänderung an den Elektroden muß bei der beobachteten Richtung der Potentialdifferenz diese zunehmen, da die Konzentration an der warmen Stelle abnimmt und an der kalten Stelle zunimmt, und daher die Potentialdifferenz an der warmen Stelle größer, an der kalten kleiner wird. Da nun aber stets eine dauernde Abnahme der elektromotorischen Kraft mit der Zeit beobachtet wurde, so scheint es, als ob diese im wesentlichen von der Kraft im Temperaturgefälle herrührt. Danach ist es wahrscheinlich,

daß der Strom bei Kurzschluß von kalt zu warm fließen würde in der Lösung.

Aus der zeitlichen Abnahme der elektromotorischen Kraft in diesen Ketten könnte man eine zweite Methode zur Bestimmung von K und k' gewinnen. Ist $n = n_{18} (1 + \alpha(t - 18))$, so wird die Kraft im Temperaturgefälle

$$\varphi_2 - \varphi_1 = - [R - k - n_{18} (2R - (k + k'))] (t_2 - t_1) + \left\{ (2R - (k + k')) \cdot n_{18} \cdot \alpha \frac{(t_2 + t_1 - 36)}{2} (t_2 - t_1) \right\},$$

an der Stelle T_2 nach (6)

$$\varphi = R T_2 \lg \frac{C_2}{c_2},$$

ebenso an der Stelle T_1

$$\varphi' = R T_1 \lg \frac{C_1}{c_1},$$

insgesamt

$$E_{21} = R T_2 \lg \frac{C_2}{c_2} + \varphi_2 - \varphi_1 - R T_1 \lg \frac{C_1}{c_1}.$$

Nach Einstellung des Soretphänomens wird

$$E_{21}' = R T_2 \lg \frac{C_2}{c_2'} + (\varphi_2 - \varphi_1)' - R T_1 \lg \frac{C_1}{c_1'}.$$

Schaltet man beide Ketten gegeneinander, so erhält man für die Differenz, wenn man dafür gesorgt hat, daß z. B. $c_2' = c_2$ bleibt, und berücksichtigt, daß

$$(\varphi_2 - \varphi_1)' = - \frac{k - k'}{2} (t_2 - t_1),$$

$$\lg \frac{c_1'}{c_1} = \lg \frac{c_1'}{c_1} = \left(1 - \frac{k + k'}{2R} \right) \lg \frac{T_2}{T_1} \quad 1)$$

nach Einstellung des Soretphänomens ist,

$$\Delta = \frac{1}{2} (2R - (k + k')) T_1 \lg \frac{T_2}{T_1} + (t_2 - t_1) n_{18} \cdot (1 + \alpha(t_1 + t_2 - 36)) - \left(R - \frac{3k - k'}{2} \right) (t_2 - t_1),$$

einen Ausdruck, der mit den früher gewonnenen gestattet, k und k' zu berechnen.

Ebenso ist es möglich, aus den Konstanten des Soretphänomens $k + k'$ zu berechnen und damit auch die elektromotorischen Kräfte. Es war nach (9)

$$E_2' = - (1 - n_1) y_1 + (1 - n_2) y_2.$$

1) W. Duane, l. c. p. 396, 397.

Ferner ist

$$\lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{y}{2R} \lg \frac{T_2}{T_1}$$

oder

$$y = \frac{2R \lg \frac{c_1}{c_2}}{\lg \frac{T_2}{T_1}},$$

so daß man für dasselbe Temperaturintervalle erhält für Ketten mit demselben Anion

$$E_{21} = \frac{2R}{\lg \frac{T_2}{T_1}} \left((1 - n_2) \lg \frac{c_1'}{c_2'} - (1 - n_1) \lg \frac{c_1}{c_2} \right)$$

und

$$E_{21} = \frac{2R}{\lg \frac{T_2}{T_1}} \left(n_1 \lg \frac{c_1}{c_2} - n_2 \lg \frac{c_1'}{c_2'} \right)$$

mit demselben Kation, daraus berechnet sich für

		ber.	gef.
NaCl	HCl	+1,94	+3,1 · 10 ⁻⁴
NaCl	NaOH	-0,88	-3,8 · 10 ⁻⁴

Übereinstimmung ist der Größe und Richtung nach vorhanden, jedoch dem zahlenmäßigen Wert nach völlig unbefriedigend, wenn man noch in Betracht zieht, daß wegen der unvollkommenen Dissoziation der Wert des Konzentrationsverhältnisses etwas größer sein wird als berechnet. Es wird der Wert des Konzentrationsverhältnisses bei letzterem zunehmen, wenn die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt, oder abnehmen im entgegengesetzten Falle. An den höher temperierten Stellen wird der osmotische Druck infolge erhöhter Dissoziation steigen. Daher werden mehr Ionen nach den kälteren Stellen wandern, die sich dort wieder zum Teil zu Molekülen zusammenschließen. Nach langer Zeit muß sich schließlich ein Gleichgewichtszustand herausstellen, bei dem das Ionenverhältnis dem bei vollständig dissoziierten Elektrolyten entspricht, und der Dissoziationsgrad entsprechend der herrschenden Temperatur ist. Das Konzentrationsverhältnis muß dann durch das Gleichgewicht zwischen den Kräften des Temperaturgefälles und des osmotischen Druckes bestimmt sein. Jedenfalls nimmt bei schwächer dissoziierenden Elektrolyten

das Konzentrationsverhältnis stark mit der Konzentration zu.¹⁾ Um die beobachteten elektromotorischen Kräfte zu erklären, müßte, wie auch die vorhin berechneten Werte für $k+k'$ wahrscheinlich machen, das Konzentrationsverhältnis zum Teil beträchtlich größer sein, falls man nicht annehmen will, daß in Temperaturgefällen auch bei Elektrolyten Elektrizitätsbewegungen unabhängig von der Masse stattfinden. Weitere Messungen des Soretphänomens könnten darüber Klarheit verschaffen.

Wärmeleitung.

Die Wärmeleitungsfähigkeit von Salzlösungen und Säuren ist stets kleiner gefunden als die des Wassers, während die Salze selbst ein größeres Leitvermögen besitzen. Da das Wärmeleitvermögen meist an einem Temperaturgefälle gemessen wurde, so müssen die Kräfte, die im Temperaturgefälle wirken, in Rechnung gebracht werden, die ein Hinaufwandern der gelösten Stoffe nach Stellen niedriger Temperatur verursachen. Es wird demnach ein Teil der Wärme dazu verbraucht, die Arbeit gegen die Reibung zu leisten und die in das benachbarte Volumelement eintretenden Stoffe auf die Temperatur, die dort herrscht, zu bringen. Daher muß das Wärmeleitvermögen stets kleiner sich ergeben, als seinem wahren Wert entspricht, und langsam mit der Zeit zunehmen. Nach dem Eintreten des Soretischen Phänomens wird es erst seinen wahren Wert erreicht haben. Das Wärmeleitvermögen muß infolgedessen proportional mit der gelösten Menge abnehmen, und diese Abnahme muß additiv sein.

Die durch die wandernden Salzmengen bedingte scheinbare Verminderung der Wärmeleitfähigkeit ist offenbar, wie eine kurze Rechnung zeigt, zu klein, um den von G. Jäger²⁾ gemessenen Unterschied zwischen der Wärmeleitfähigkeit des Wassers und der Salzlösungen zu erklären. Wäre es möglich, die geringe Zunahme des Wärmeleitvermögens mit der Zeit zu messen, so hätte man eine dritte Methode zur Bestimmung der Konstanten k und k' .

1) Sv. Arrhenius, W. Duane, l. c. p. 396.

2) G. Jäger, Wiener Ber. 99. p. 245. 1891.

Zusammenfassung.

a) Es wurden die thermoelektrischen Kräfte von verschiedenen Elektrolyten, die gegeneinander geschaltet waren, gemessen und gezeigt, daß sie der Temperaturdifferenz proportional und von der Konzentration nahezu unabhängig sind.

b) Die Kräfte ordneten sich für Elektrolyte mit demselben Anion in eine Reihe, die der Stellung des Kations im periodischen System im allgemeinen entspricht.

c) Der Strom fließt im allgemeinen von der kälteren zur wärmeren Stelle, wenn das Element kurzgeschlossen ist.

d) Es wurde der Versuch gemacht, die Konstanten k und k' der Nernstschen Theorie zu berechnen. Dabei zeigte sich, daß die vorliegenden Messungen des Soretphänomens keine genügende Erklärung geben.

Die Arbeit wurde in dem Laboratorium der Oberrealschule zu Rixdorf-Berlin ausgeführt.

Für die liebenswürdige Förderung der Arbeit und Überlassung der notwendigen Meßinstrumente spreche ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Nernst meinen ergebensten Dank aus.

Auch bin ich den städtischen Behörden von Rixdorf für die Überlassung des Raumes zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 27. September 1908.)

**9. Wirkung der Röntgenstrahlung
auf den elektrischen Widerstand des Selen;
von G. Athanasiadis.**

In einer früheren Zuschrift¹⁾ haben wir über das Verhältnis der Beleuchtung zum Leitungsvermögen des Selen eine Mitteilung gemacht, dabei eine Formel aufgestellt, welche den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen für Beleuchtungsgrenzen von 1—100 vorbringt. Als Einheit hatten wir die Beleuchtung einer 16 kerzigen Normallampe im Abstände von 1 m zugrunde gelegt. Unsere diesbezüglichen Experimente haben wir nun auch auf Röntgenstrahlen erweitert und das Verhältnis geprüft, welches zwischen der Stromdichte²⁾ von Röntgenstrahlen und dem Leitungsvermögen einer Selenzelle existiert. Da ja seitdem Perreau³⁾ festgestellt hat, daß die X-Strahlen den Selenwiderstand vermindern, ist das Gesetz der Abhängigkeit der Röntgenstromdichte von dem Selenwiderstand nicht untersucht worden. Wir zeigen eben, daß diese Abhängigkeit ähnlich derjenigen der Lichtstrahlung ist und durch dieselbe Formel ausgedrückt werde. Dies führt uns auch zur Anwendung der vorgeschlagenen photometrischen Methode. Diese Methode ist verschieden von der von Roiti⁴⁾, Meslin⁵⁾, Gaiffe⁶⁾, Contremoulins⁷⁾ und Holtsmark⁸⁾ vor-

1) G. Athanasiadis, Ann. d. Phys. 25. p. 93. 1908.

2) Die Stromdichte der Röntgenstrahlung entspricht der Beleuchtung des Lichtes.

3) Perreau, Compt. rend. 2. sem. p. 956. 1899.

4) A. Roiti, Rendicondi d. Ac. dei Lincei (5) 2. p. 137; Elettricista (5) Nr. 9.

5) G. Meslin, Journ. d. physique (3) 5. p. 202. 1896.

6) Gaiffe, Compt. rend. 142. p. 447. 1906.

7) G. Contremoulins, Compt. rend. 141. p. 26. 1905.

8) G. Holtsmark, Ann. d. Phys. 10. p. 522. 1903.

geschlagenen, welche ja auf ganz anderen Eigenschaften der Röntgenstrahlen beruhen.

Unsere Selenzelle war von einem Widerstand von 35000 bis 42000 Ohm und hatte eine normale Lichtempfindlichkeit von 10:1. Wir hatten dieselbe normal in der Richtung der Röntgenstrahlen ausgestellt, und die Veränderung der Stromdichte dadurch erreicht, daß wir den Abstand der Zelle von der verhüllten Röntgenröhre änderten. Die Messung des Widerstandes geschah durch eine Kirchhoff-Wheatstone'sche Brücke der Einrichtung von Kohlrausch (Hartmann & Braun Nr. 389 I), welche mit einem empfindlichen Galvanometer versehen war. Das Verhältnis der Stromdichten ist durch das Verhältnis der Abstände bestimmt. Die Dauer der Ausstellung der Selenzelle an den Röntgenstrahlen sollte manchmal bis zu 20 Min. betragen, um das der Selenwiderstand einen konstanten Wert erreicht, wie es der Fall bei den Lichtversuchen war, und in diesem Konstanterhalten der Röntgenstromdichte auf eine längere Zeit lag bei unseren Versuchen eine besondere Schwierigkeit. Nach manchem Ausprobieren haben wir dies durch Anwendung einer kräftigen Röntgenröhre und Benutzung eines passenden Unterbrechers. Vorzugsweise hat sich darin der Rotaxmotor-Quecksilberunterbrecher als tauglich erwiesen. Dieser Unterbrecher gewährte eine äußerst gleichförmige Röntgenstrahlung frei von plötzlichen Unterbrechungen, welche infolge des Induktionseinflusses der hohen Stromspannung auf die Ablesungen des Galvanometers störend einwirken. Um dieser störenden Einwirkung des Stromes vorzubeugen, haben wir eine wirksame Isolierung des ganzen Stromkreises vorgenommen. Zum möglichen Konstanthalten der Strahlung lassen wir die Anzahl der Unterbrechungen pro Sekunde zunehmen, indem wir vor Augen haben, daß die Entladungsdauer der Röntgenröhre eine minimale ist, sich auf $6,7 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ einer Sekunde belaufend.¹⁾

Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Selenzelle ist für den Abstand von 1 m äußerst schwach und wird für kleine Abstände, wie es aus folgender Tabelle hervorgeht, kräftiger.

1) B. Brunhes, *Compt. rend.* 142. p. 391. 1906; A. Broca et Turchini, *Compt. rend.* 142. p. 271, 275. 1906.

d	α	W	d	α	W
im Dunkeln	194	41500 Ω	20	263	28000
100	198	40500	15	291	24300
50	214	36700	10	323	20900
30	235	32500			

d bedeutet den Abstand, W den Selenwiderstand, α Ablesungen an der Brückenskala.

Wir bedienen uns verschiedener Röntgenröhren oder einer Röhre von veränderlicher Strahlungsintensität, und haben bei denselben Abständen von 100 bis 10 cm mehrere Kurven erhalten, aus welchen wir das Gesetz der Abhängigkeit der Röntgenstrahlung von dem Abstände bestimmt haben.

In der nachstehenden Fig. 1 gelten als Abszissen die Selenwiderstände und als Ordinaten eine aus der Formel $n_i = (100/d)^2$ berechnete Funktion des Abstandes. d_i bedeutet den Abstand der Selenzelle von der Anodenscheibe, d. h. von

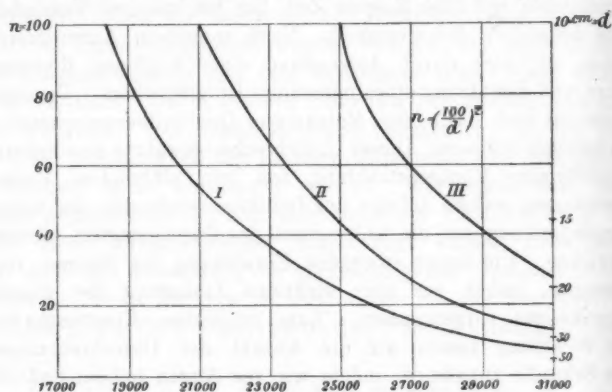


Fig. 1.

dem Strahlungspunkt in Zentimetern. Die so berechneten Ordinaten n_i stellen, als Repräsentanten der Stromdichte angenommen, für die verschiedenen Kurven (z. B. I und II) nicht ein und denselben Wert der Stromdichte dar.

In der Fig. 2 entsprechen die Ordinaten $Aa = n$ und $Aa_1 = n_1$ den Abständen d und d_1 . Die zugehörigen Strom-

dichten e und e_1 , von zwei verschiedenen Röntgenröhren, sind für diese Abstände einander gleich, da sie demselben Widerstande der Selenzelle entsprechen. Es sei vorläufig, infolge der Unkenntnis des Zusammenhanges zwischen der Stromdichte e und dem Abstände d angenommen, für die Kurve I

$$(1) \quad e = \frac{S}{d^\sigma}$$

und für die Kurve II

$$e_1 = \frac{S_1}{d_1^\sigma},$$

wobei S und S_1 die Intensität von den beiden Quellen bedeutet. Es folgt daraus infolge der Gleichheit $e = e_1$, daß

$$(2) \quad \frac{S}{S_1} = \frac{d^\sigma}{d_1^\sigma} = \left(\frac{n_1}{n}\right)^{\sigma/2}.$$

Für zwei beliebige Ordinaten z. B. Bb und Bb_1 , welche demselben Selenwiderstand entsprechen, behält dieses Verhältnis n_1/n denselben Wert.

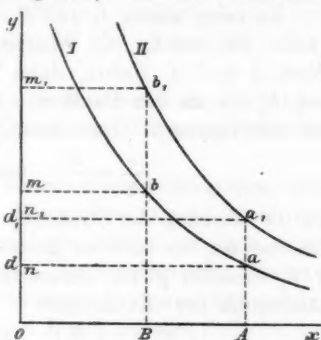


Fig. 2.

Gesetz der Abstände. Zum Feststellen des Zusammenhanges zwischen der Röntgenstromdichte und der Abstände vergleichen wir unsere Kurven mit denjenigen, welche wir durch die Einwirkung einer Lichtquelle auf dieselbe Selenzelle erhalten. Durch passende Wahl der Lichtquellenintensität S_0 läßt sich eine Lichtkurve $a a_1 c$ (Fig. 3) herausfinden, welche mit der Kurve der Röntgen-

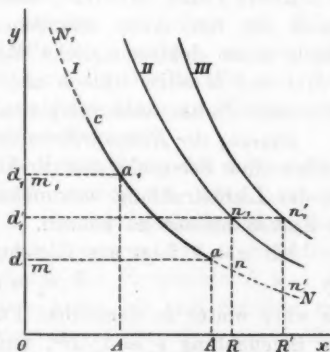


Fig. 3.

strahlung $N a a_1 N_1$ zusammenfällt. Wenn nun d und d_1 die Abstände einer und derselben Röntgenröhre von der Selenzelle bedeuten, für welche Abstände die Wider-

stände A und A_1 aufweist, und die entsprechenden Stromdichten seien e und e_1 .

Es seien weiter D und D_1 diejenigen Abstände der Lichtquelle, für welche die Widerstände der Selenzelle denselben Wert A und A_1 liefert, dann wird, wenn wir weiter mit E und E_1 die zu den Punkten a und a_1 der Kurve zugehörigen Beleuchtungswerte bezeichnen,

$$\frac{e}{e_1} = \frac{d_1^2}{d^2} \quad \text{und} \quad \frac{E}{E_1} = \frac{D_1^2}{D^2}.$$

Da die Wirkung der Strahlung auf das Selen in beiden Fällen dieselbe ist, so wäre es gestattet, die Verhältnisse e/e_1 und E/E_1 einander gleich umzusetzen. Wenn wir dabei das Vorhandensein der Gleichungen

$$m = \left(\frac{100}{d}\right)^2 = \left(\frac{M}{D}\right)^2 \quad \text{und} \quad m_1 = \left(\frac{100}{d_1}\right)^2 = \left(\frac{M}{D_1}\right)^2$$

ins Auge fassen, aus welchen $d_1 : d = D_1 : D$ hervorgeht, so schließen wir daraus unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Gleichung (2), daß $\sigma = 2$ sei. Das hieße, daß die Röntgenstrahlung betreffs der Wirkungen der Abstände demselben Gesetz folgt wie die Lichtstrahlung, die Röntgenstromdichte nämlich stehe in umgekehrtem Verhältnis zu dem Quadrate der Abstände.

Roiti¹⁾ und Meslin²⁾ kommen zu demselben Resultat durch die von ihnen erfundenen Radiometer, Holtsmark³⁾ durch seine elektrometrische Methode. Die Radiometer von Roiti und Meslin stützen sich aber auf die Fluoreszierung mit einer Platincyanbariumplatte.

Messung der Röntgenröhrenintensität. So ist es nun möglich, mittels einer Selenzelle eine direkte Vergleichung der X-Strahlen zu der Lichtstrahlung vorzunehmen und sozusagen jene auch in Kerzen messen zu können.

Mit $\sigma = 2$ folgt aus Gleichung (2)

$$(3) \quad S : S_1 = n_1 : n.$$

Es wäre weiter in demselben Punkte a der Kurve Naa_1cN_1 die Beleuchtung $e_e = S_0/D^2$, und für die Röntgenstromdichte $e_r = S/d^2$ wäre demnach $e_e = e_r$ zu setzen und den daraus gewonnenen Wert von

1) A. Roiti, *Electricista* (5) No. 9. 1896.

2) G. Meslin, *Journ. d. Phys.* (3) 5. p. 202. 1896.

3) G. Holtsmark, *Ann. d. Phys.* 10. p. 522. 1903.

$$(4) \quad S = S_0 \frac{d^2}{D^2}$$

in die Gleichung (3) eingesetzt, wird

$$(5) \quad S_1 = S_0 \frac{d^2}{D^2} \frac{n}{n_1}$$

Mittels dieser Formel läßt sich die Intensität einer Röntgenröhre photometrisch, d. h. in Kerzen, auf folgende Weise bestimmen.

Wir zeichnen einmal in einem Koordinatensystem nach der weiter oben angegebenen Weise eine Kurve einer einkerkigen Lichtquelle ($S_0 = 1$) auf, wir bestimmen dann durch Experiment denjenigen Abstand d , für welchen eine Röntgenröhre auf die Selenzelle jenen Widerstand verursacht, welchen die Lichtquelle bei einem Abstand D auf dieselbe Zelle hervorbringt. Dann haben wir ein für allemal einen Wert $K = (d/D)^2$ und (5) nimmt die einfachere Form

$$(6) \quad S_1 = K S_0 \frac{n}{n_1}$$

an. Es liegt nun beispielsweise die Messung der Intensität einer beliebigen Röntgenröhre vor. Wir stellen die Selenzelle in einem Abstände d_x (z. B. 20 cm) von der Röhre auf, messen dann durch die Brücke den Widerstand von jener, und tragen ihn als Abszisse OR auf; nehmen wir dann zu dieser Abszisse als Ordinate die Größe Rn_1 , welche zu dem Abstände d_x gehört und stecken dann die Größen Rn und Rn_1 ab, deren Verhältnis $n:n_1$ ist, so folgt dann aus Gleichung (6) die Größe der Röhrenintensität in Kerzen.

Wenn uns nun weiter die Vergleichung der Intensitäten von zwei Röntgenröhren vorliegt, stellen wir diese nacheinander in demselben Abstände d_x von der Selenzelle auf, messen die zugehörigen Widerstände der letzteren und tragen diese auf der Abszissenachse auf, durch die Endpunkte R und R' tragen wir Parallelen zu der y -Achse bis zum Schnitte mit der durch d_x parallel zur Abszisse ein, stecken dann die Größen $Rn = n$ und $R'n' = n'$ ab, und so haben wir das gesuchte Verhältnis $S_1:S_2 = n:n'$. Eine solche Strahlungsvergleichung ist offenbar genauer als die übliche durch ein Skiameter.

Diese photometrische Methode zur Bestimmung der Röntgenstrahlungsintensität bietet den Vorteil, daß wir als Grundeinheit

einer Intensität von konstanter Größe diejenige, nämlich einer Kerze, gebrauchen, und daß wir bei Vergleichung der Strahlungen von zwei Röntgenröhren, durch Anwendung des Gesetzes von den Abständen, welchem die X-Strahlung auch folgt, vornehmen.

Die angeführte Methode ist ganz verschieden von derjenigen von Meslin und Contremoulins¹⁾, indem bei diesen die Vergleichung der Licht- und Röntgenstrahlung mit Hilfe der Wirkung derselben auf einer mit Platincyanbariumplatten geschieht. Die Möglichkeit der Anwendung der Kerzeinheit macht die Messung genauer und sicherer als die von Guilleminot²⁾ vorgeschlagene Einheit der Intensität.

Die Identifikation der Röntgen- und Lichtstrahlung ist nicht ganz freiwillig. Das Selen wird von den beiden Wirkungen auf dieselbe Weise beeinflusst, was für das Auge nicht der Fall ist. Wir vergleichen mittels des Selen die Intensität zweier Lichtstrahlungen von verschiedener Farbe (z. B. rot und grün), also von verschiedener Wellenlänge. Mit demselben Rechte können wir die Intensität einer Licht- mit derjenigen einer Röntgenstrahlung vergleichen, welche sich in bezug auf das Selen lediglich in ihrer Wellenlänge unterscheiden.

Aus obigem folgt im allgemeinen:

1. daß die Röntgenstrahlung gerade wie das Licht demselben Gesetz der Abstände folgt;

2. daß die Formel³⁾

$$i = K(K - a)b,$$

durch welche das Verhältnis zwischen der Beleuchtung i und dem Leitungsvermögen der Selenzelle K ausgedrückt wird, identisch ist mit der Formel für die Röntgenstrahlung;

3. daß wir in Selen ein Mittel haben, die Intensitäten zweier Röntgenröhren zu vergleichen, und

4. daß mit Hilfe des Selen die Vergleichung einer Licht- und einer Röntgenstrahlung statthaft ist.

Athen, Physik. Laboratorium d. Univers., 2. Aug. 1908.

1) G. Contremoulins, *Compt. rend.* 134. p. 649. 1902.

2) H. Guilleminot, *Compt. rend.* 145. p. 711, 798. 1908.

3) G. Athanasiadis, *Ann. d. Phys.* 25. p. 93. 1908.

**10. Das Relativitätsprinzip der Mechanik
und die Gleichungen für die elektromagnetischen
Vorgänge in bewegten Körpern;
von Philipp Frank.**

Vor kurzem hat Hr. Minkowski Gleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern aus drei Axiomen hergeleitet¹⁾, von denen das wichtigste fordert, daß die gesuchten Gleichungen ihre Form nicht ändern sollen, wenn eine Transformation aus der Gruppe der Lorentz-Transformationen auf sie angewendet wird. Die genannte Gruppe enthält alle linear-homogenen Transformationen der Raum- und Zeitkoordinaten von der Form:

$$(1) \quad \begin{cases} x' = x, \\ y' = y, \\ z' = \frac{z - q t}{\sqrt{1 - q^2}}, \\ t' = \frac{-q z + t}{\sqrt{1 - q^2}}, \end{cases}$$

wo zur z -Achse jede beliebige Richtung des Raumes gewählt werden kann, und q jede reelle Zahl, die kleiner als 1 ist, bedeuten kann. Diese Forderung nennt man das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik.

Die Gleichungen der klassischen Mechanik gehorchen bekanntlich diesem Prinzip nicht, wohl aber behalten sie bei Anwendung folgender Transformationsgruppe ihre Form bei:

$$(2) \quad \begin{cases} x' = x, \\ y' = y, \\ z' = z - q t, \\ t' = t, \end{cases}$$

wo z wieder jede beliebige Richtung des Raumes und q jede beliebige reelle Zahl bedeuten kann. Diese Tatsache macht den Inhalt des Relativitätsprinzips der Mechanik aus. Um einen kurzen Namen zu haben, wollen wir die Gruppe (2), in Erinnerung an das Galileische Trägheitsgesetz, die Gruppe

1) H. Minkowski, Göttinger Nachr., Math.-physik. Klasse, 1908.

der Galilei-Transformationen nennen. Minkowski hat¹⁾ eine Mechanik aufgestellt, in der an Stelle der Galilei- die Lorentz-Transformationen treten.

Ich glaube, daß es zur Durchsichtigkeit der ganzen Relativitätstheorie beitragen wird, wenn wir untersuchen, was herauskommt, wenn wir in den Axiomen, die Minkowski für die Elektrodynamik bewegter Körper aufstellt, an Stelle der Lorentz- die Galilei-Transformationen setzen und im übrigen vollständig dem Gedankengang Minkowskis folgen. Es wird sich, wie auch zu erwarten war, zeigen, daß genau so, wie aus dem Relativitätsprinzip der Elektrodynamik die Minkowskischen (d. h. bis auf Glieder zweiter Ordnung die Lorentzschen) Gleichungen folgten, durch Voranstellung des Relativitätsprinzips der Mechanik die alten Hertzschen Gleichungen für bewegte Körper gewonnen werden.

Wir gehen, wie Minkowski, von den Gleichungen für ruhende Körper aus²⁾:

$$(I) \quad \text{curl } \mathfrak{S} = \frac{4\pi}{c} \left(\mathbf{i} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} \right),$$

$$(II) \quad \text{div } \mathfrak{D} = \varrho,$$

$$(III) \quad \text{curl } \mathfrak{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t},$$

$$(IV) \quad \text{div } \mathfrak{B} = 0,$$

$$(V) \quad \mathfrak{D} = \frac{\epsilon}{4\pi} \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{B} = \mu \mathfrak{S}, \quad \mathbf{i} = \sigma \mathfrak{E}.$$

Minkowski unterscheidet in diesen Gleichungen zwei Arten von Vektoren:

Raumzeitvektoren I. Art (mit je vier Komponenten)

$$\begin{array}{cccc} x, & y, & z, & t, \\ i_x, & i_y, & i_z, & \varrho, \\ \frac{\partial}{\partial x}, & \frac{\partial}{\partial y}, & \frac{\partial}{\partial z}, & \frac{\partial}{\partial t}, \end{array}$$

der letztgenannte Vektor ist wohl ein symbolischer, spielt aber in vieler Hinsicht dieselbe Rolle wie ein eigentlicher.

Raumzeitvektoren II. Art (mit je sechs Komponenten)

$$\begin{array}{cccccc} \mathfrak{S}_x, & \mathfrak{S}_y, & \mathfrak{S}_z, & \mathfrak{D}_x, & \mathfrak{D}_y, & \mathfrak{D}_z, \\ \mathfrak{E}_x, & \mathfrak{E}_y, & \mathfrak{E}_z, & \mathfrak{B}_x, & \mathfrak{B}_y, & \mathfrak{B}_z. \end{array}$$

1) l. c., Anhang.

2) In der Bezeichnungsweise folgen wir dem Lehrbuch der Elektrizität von Abraham-Föppl.

Minkowski zeigt nun zunächst, daß die Gleichungen (I) bis (IV) bei Ausführung einer Lorentz-Transformation (1) ihre Form beibehalten, sobald wir gewisse Linearkombinationen der Komponenten der alten Vektoren mit den entsprechenden gestrichelten Buchstaben bezeichnen. Der Vektor

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial t} \right)$$

wird dabei von Minkowski nicht beachtet, weil seine Komponenten unverändert bleiben können. Für uns ist er aber wichtig, und wir deuten seine identische Transformation eigens an durch:

$$\frac{\partial'}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial'}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial'}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}, \quad \frac{\partial'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}.$$

Die Gleichungen (I) bis (IV) gehen so über in:

$$(I) \quad \text{curl}' \mathfrak{S}' = \frac{4\pi}{c} \left(\mathbf{i}' + \frac{\partial' \mathfrak{D}'}{\partial t'} \right),$$

$$(II) \quad \text{div}' \mathfrak{D}' = \varrho',$$

$$(III) \quad \text{curl}' \mathfrak{E}' = - \frac{1}{c} \frac{\partial' \mathfrak{B}'}{\partial t'},$$

$$(IV) \quad \text{div}' \mathfrak{B}' = 0,$$

wo curl' und div' eine von selbst verständliche Bedeutung haben.

Wenn man das Angeführte beachtet, kann man Minkowskis drittes Axiom¹⁾ (das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik) in etwas anderer Weise formulieren als er es tut, und dadurch einerseits eine scheinbare Willkür, die in seinem Wortlaut liegt, beseitigen und andererseits den Parallelismus zum Relativitätsprinzip der Mechanik stärker hervortreten lassen.

Genau dasselbe wie Minkowskis drittes Axiom fordert nämlich offenbar folgender Satz: Die Gleichungen sollen so beschaffen sein, daß sie vermöge jeder Lorentz-Transformation (1) ihre Form beibehalten, wenn man als neue Komponenten der vorkommenden Vektoren

$$i'_x, i'_y, i'_z, \varrho', \mathfrak{E}'_x, \mathfrak{E}'_y, \mathfrak{E}'_z, \mathfrak{D}'_x, \mathfrak{D}'_y, \mathfrak{D}'_z, \mathfrak{S}'_x, \mathfrak{S}'_y, \mathfrak{S}'_z, \mathfrak{B}'_x, \mathfrak{B}'_y, \mathfrak{B}'_z, \\ \frac{\partial'}{\partial x}, \frac{\partial'}{\partial y}, \frac{\partial'}{\partial z}, \frac{\partial'}{\partial t}$$

jene Linearkombinationen der ursprünglichen Vektorkomponenten einführt, die man schon einführen mußte, damit die Gleichungen (I) bis (IV) für ruhende Körper bei einer Lorentz-Transformation ihre Form beibehielten.

1) l. c., § 8.

Nach diesen Vorbereitungen wollen wir nun die Gleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in einem Körper, der sich mit der Geschwindigkeit w in der Richtung der z -Achse bewegt, auf Grund folgender Axiome ableiten.

Erstes Axiom (genau wie bei Minkowski): Wenn eine einzelne Stelle der Materie in einem Momente ruht, also w für ein System x, y, z, t Null ist, so sollen für den Raumpunkt x, y, z, t , zwischen ρ , den Vektoren $\mathbf{i}, \mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{H}, \mathbf{B}$ und deren Ableitungen nach x, y, z, t genau die Beziehungen (I) bis (V) statthaben, die zu gelten hätten, falls alle Materie ruhte.

Minkowskis zweites Axiom, das behauptet, jede Geschwindigkeit der Materie sei kleiner als die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum, brauchen wir nicht vorauszusetzen; wir können beliebige Geschwindigkeiten zulassen. Wir stellen vielmehr sofort das Relativitätsprinzip der Mechanik als zweites Axiom auf, und zwar in folgender Fassung:

Zweites Axiom: Die Gleichungen für bewegte Körper sollen so beschaffen sein, daß sie vermöge jeder Galilei-Transformation (2) ihre Form beibehalten, wenn man als neue Komponenten der vorkommenden Vektoren

$$i'_x, i'_y, i'_z, \rho', \mathbf{E}'_x, \dots, \mathbf{B}'_z, \frac{\partial'}{\partial x}, \frac{\partial'}{\partial y}, \frac{\partial'}{\partial z}, \frac{\partial'}{\partial t}$$

jene Linearkombinationen der ursprünglichen Vektorkomponenten einführt, die man schon einführen mußte, damit die Gleichungen (I) bis (IV) für ruhende Körper bei einer Galilei-Transformation ihre Form beibehielten.

Wir führen also zunächst an den Gleichungen (I) bis (IV) die Transformation (2) aus. Dann wird daraus:

$$(I'') \quad \text{curl}' \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \left(\mathbf{i} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t'} - q \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \mathbf{z}'} \right),$$

$$(II'') \quad \text{div}' \mathbf{D} = \rho,$$

$$(III'') \quad \text{curl}' \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t'} - q \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathbf{z}'} \right),$$

$$(IV'') \quad \text{div}' \mathbf{B} = 0,$$

wo

$$\text{div}' = \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial}{\partial y'} + \frac{\partial}{\partial z'}$$

und curl' analog aufzufassen ist.

Diese Gleichungen gehen offenbar in die Gleichungen (I)

bis (IV') über, wenn wir folgende Linearkombinationen der alten Vektorkomponenten einführen:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}' = \mathcal{E}, \quad \mathcal{D}' = \mathcal{D}, \quad \mathcal{H}' = \mathcal{H}, \quad \mathcal{B}' = \mathcal{B}, \\ \dot{\mathbf{i}}' = \dot{\mathbf{i}}, \quad \dot{\mathbf{q}}' = \dot{\mathbf{q}}, \\ \frac{\partial'}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial'}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial'}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}, \\ \frac{\partial'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} - q \frac{\partial}{\partial x}. \end{array} \right.$$

Die Gleichungen (I') bis (IV') haben aber genau die Formen der Gleichungen (I) bis (IV). Es sind also die Linearkombinationen (3) jene, von denen in unserem zweiten Axiom die Rede ist.

Wir gehen nun genau wie Minkowski vor. Wir denken uns die gesuchten Gleichungen für das bewegte System angeschrieben. In ihnen wird jedenfalls die Geschwindigkeit w des Systems auftreten. Auf diese Gleichungen üben wir die Transformation (2) mit dem speziellen Werte $q = w$ aus. Dadurch erhalten wir ein neues System von Gleichungen in den unabhängigen Variablen x', y', z', t' . Die Geschwindigkeit des neuen Systems hängt wegen (2) mit der des alten zusammen durch

$$\frac{dx'}{dt'} = \frac{dx}{dt} - q = w - q.$$

Wegen $q = w$ ist also die Geschwindigkeit der Bewegung in bezug auf das neue System Null. Daher können wir das erste Axiom auf das gestrichelte System anwenden. Die, wie wir sagen, auf „Ruhe transformierten“ Gleichungen lauten gemäß dem genannten Axiom:

$$(Ia) \quad \text{curl}' \mathcal{H}' = \frac{4\pi}{c} \left(\dot{\mathbf{i}}' + \frac{\partial \mathcal{D}'}{\partial t'} \right),$$

$$(IIa) \quad \text{div}' \mathcal{D}' = \dot{\mathbf{q}}',$$

$$(IIIa) \quad \text{curl}' \mathcal{E}' = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{B}'}{\partial t'},$$

$$(IVa) \quad \text{div}' \mathcal{B}' = 0,$$

$$(Va) \quad \mathcal{D}' = \frac{\epsilon}{4\pi} \mathcal{E}', \quad \mathcal{B}' = \mu \mathcal{H}', \quad \dot{\mathbf{i}}' = \sigma \mathcal{E}'.$$

Nun wenden wir das zweite Axiom an, das besagt: Sobald wir von den Gleichungen (Ia) bis (Va) mittelst der Transformation

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = z - wt, \quad t' = t$$

zum ursprünglichen System zurückgehen, ändert sich die Form nicht, wenn wir nur statt der gestrichelten Vektorkomponenten

die durch (3) gegebenen Linearkombinationen der ursprünglichen einführen. Zuerst formen wir die Gleichungen (Ia) bis (Va) so um, daß der Vektor

$$\frac{\partial'}{\partial x}, \quad \frac{\partial'}{\partial y}, \quad \frac{\partial'}{\partial x}, \quad \frac{\partial'}{\partial t}$$

in ihnen auftritt. Das geschieht vermöge der unmittelbar einsech tendenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial'}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x'}, & \frac{\partial'}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y'}, & \frac{\partial'}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x'}, \\ \frac{\partial}{\partial t'} &= \frac{\partial}{\partial t} + 2w \frac{\partial'}{\partial x}. \end{aligned}$$

Dann schreiben sich die Gleichungen (Ia) und (IIIa) in der Form:

$$(I'a) \quad \text{curl}' \mathfrak{S}' = \frac{4\pi}{c} \left(\dot{\mathfrak{i}}' + \frac{\partial' \mathfrak{D}'}{\partial t} + 2w \frac{\partial' \mathfrak{D}'}{\partial x} \right),$$

$$(III'a) \quad \text{curl}' \mathfrak{E}' = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial' \mathfrak{B}'}{\partial t} + 2w \frac{\partial' \mathfrak{B}'}{\partial x} \right).$$

Jetzt gehen wir, wie unser zweites Axiom verlangt, vermöge (3) zu den Koordinaten im bewegten System über und erhalten, wenn wir noch wie üblich

$$\frac{\partial}{\partial t} + w \frac{\partial}{\partial x} = \frac{d}{dt}$$

setzen, die endgültige Form der Gleichungen für bewegte Körper:

$$(Ib) \quad \text{curl} \mathfrak{S} = \frac{4\pi}{c} \left(\dot{\mathfrak{i}} + \frac{d\mathfrak{D}}{dt} \right),$$

$$(IIb) \quad \text{div} \mathfrak{D} = \rho,$$

$$(IIIb) \quad \text{curl} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\mathfrak{B}}{dt},$$

$$(IVb) \quad \text{div} \mathfrak{B} = 0,$$

$$(Vb) \quad \mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{B} = \mu \mathfrak{S}, \quad \dot{\mathfrak{i}} = \sigma \mathfrak{E}.$$

Diese Gleichungen sind auch von jedem Hinweis auf eine bestimmte Wahl der Achsen unabhängig; denn d/dt bedeutet die zeitliche Änderung in bezug auf einen die Bewegung mitmachenden substantiellen Raumpunkt.

Die Gleichungen (Ib) bis (Vb) sind aber die Hertzschen Gleichungen für bewegte Körper.

Wien, September 1908.

(Eingegangen 28. September 1908.)

11. Nachschrift
über die sogenannte Metallstrahlung;
von Sem Saeland.

Nach der Veröffentlichung meiner Arbeit in den Ann. d. Phys. 26. p. 899 bin ich mit einigen umfassenden, bereits früher beginnenden Untersuchungen über die vermutete Radioaktivität des H_2O_2 von Hrn. und Frau Dony-Hénault¹⁾ bekannt gemacht worden, deren Resultate so vortrefflich die meinigen ergänzen, und mir genügend wichtig erscheinen, daß ich glaube, hier noch nachträglich darauf eingehen zu sollen.

Es können die Resultate von Hrn. und Frau Dony-Hénault in den folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Die photographischen Eindrücke von H_2O_2 -Lösungen ändern sich in der Zeit zwischen Exponierung und Entwicklung der Platte, entsprechend dem großen Diffusionsvermögen des H_2O_2 in Gelatine.

2. Eine direkte Strahlung von H_2O_2 -Lösungen ist, wie die Wirkung eines Luftstromes zeigt, nicht vorhanden.

3. Die Verminderung des Widerstandes einer Selenzelle in der Nähe von H_2O_2 -Lösungen wird durch eine Änderung der Oberfläche des Se durch die Dämpfe des H_2O_2 bewirkt.

4. Die photographische Wirkung der verschiedenen H_2O_2 -Lösungen ist — ceteris paribus — proportional der H_2O_2 -Dampfspannung der betreffenden Lösungen.

Aus diesen Resultaten haben schon Herr und Frau Dony-Hénault die allgemeine Folgerung gezogen, daß die „photographische Aktivität von H_2O_2 -Lösungen von Überführung des H_2O_2 als Dämpfe zur photographischen Schicht herrührt.“

1) O. Dony-Hénault, Sur la radioactivité du peroxyde d'hydrogène Bull. de l'Assoc. Belge de Chim. Octobre 1903); O. et Alice Dony-Hénault, Sur la prétendue radioactivité du peroxyde d'hydrogène (Mémoire présenté à la Section I du Congrès de Chimie et Pharmacie de Liège, Juillet 1905); O. et Alice Dony-Hénault, Sur la capacité photographique du peroxyde d'hydrogène et sa prétendue radioactivité (Bull. de la Soc. chimique de Belgique 22. p. 224. 1908).

Meine Versuche, welche zum Teil ebenfalls das Wasserstoffsuperoxyd betreffen, stehen mit den eben genannten Resultaten in der schönsten Übereinstimmung, sie zeigen dabei noch, daß für H_2O_2 -Lösungen nicht nur dieselbe Strahlung, sondern auch die Annahme einer unbekannten Emanation mit Strahlungsvermögen ausgeschlossen ist, und daß weiter die von mir besonders behandelte photographische Wirkung von Metallen gerade nur durch gebildete H_2O_2 -Dämpfe bewirkt wird.

In Zusammenfassung der beiderseitigen Resultate muß nunmehr bei der photographischen Wirkung von Metallen und Wasserstoffsuperoxyd die Annahme einer Strahlung oder Emanation als ebenso völlig ausgeschlossen angesehen werden, wie bei jedem gewöhnlichen chemischen Prozeß.

(Eingegangen 24. Oktober 1908.)

ag.

ec-
ul-
ch,
ern
ge-
be-
len

auß
ind
na-
win